



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>



Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

- + *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.
- + *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.
- + *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.
- + *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter <http://books.google.com> durchsuchen.



THE LIBRARY
OF
THE UNIVERSITY
OF CALIFORNIA

EMIL FISCHER COLLECTION

PRESENTED BY HIS SON



JUSTUS LIEBIG'S
ANNALEN
DER
C H E M I E
UND
PHARMACIE.

HERAUSGEGEBEN

VON

**FRIEDRICH WÖHLER, HERMANN KOPP,
EMIL ERLENMEYER, JACOB VOLHARD.**

BAND 171.

LEIPZIG UND HEIDELBERG.

O. F. WINTERSCHE VERLAGSHANDLUNG.

1874.

102012 201201

7.31.77A

101

11 11 11 11 11

101

1111111111111111

1111111111111111

111

1111111111111111
1111111111111111

1111111111111111

1111111111111111

1111111111111111

1111111111111111

JUSTUS LIEBIG'S
ANNALEN
DER
C H E M I E
UND
PHARMACIE.

HERAUSGEGEBEN

VON

**FRIEDRICH WÖHLER, HERMANN KOPP,
EMIL ERLENMEYER, JACOB VOLHARD.**

NEUE REIHE. BAND 95.

LEIPZIG UND HEIDELBERG.

C. F. WINTERSCHE VERLAGSHANDLUNG.

1874.

Chemistry Lib.

QD 1

J8

V. 171-172

~~CHEMISTRY~~
~~LIBRARY~~BIOCHEM.
LIBRARY

Inhaltsanzeige des 171. Bandes.

Erstes Heft.

	Seite
Mittheilungen von Professor Dr. Victor Meyer in Zürich :	
1) Meyer, Victor, über die Nitroverbindungen der Fettreihe. Erste Abhandlung	1
2) Meyer, Victor und Wurster, C., über einige Abkömmlinge des festen Dibrombenzols	57
3) Meyer, Victor und Dulk, L., Untersuchungen über die Constitution einiger Chloralverbindungen	65
Jannasch, Paul, Darstellung und Untersuchung von krystallisiertem Xylol (Paradimethylbenzol).	79
Jannasch, Paul und Dieckmann, A., Parabromtoluylsäure aus krystallisirendem Bromxylol	83
Schöne, Em., über das Verhalten von Ozon und Wasser zu einander	87
Priwoznik, E., über die Bildung von Schwefelmetallen durch Sulfurete des Ammoniums und der Alkalien	110
Schiff, Hugo, über Chromsuperoxyd	116
Symons, R. und Zincke, Th., über Benzilsäure und Diphenyl-essigsäure	117
Horvath, A., einfache Vorrichtung zum Filtriren bei höheren Temperaturen	135

M644350

Z w e i t e s u n d d r i t t e s H e f t .

	Seite
Papasogli, Dr. G., über Aldehydderivate des Naphtylamins . . .	137
Guareschi, Dr. J., Einwirkung von Amiden auf Phenole . . .	140
Derselbe, zur Geschichte des Cymols	146
Meilly, Franz, über Aconsäure	153
Mittheilungen aus dem Laboratorium für angewandte Chemie in Erlangen von Dr. A. Hilger.	
1. Gerichten, Dr. v., über den oberfränkischen Eklogit . . .	183
2. Derselbe, Einiges über eine Methode zur Analyse krystallinischer Gesteine	200
3. Derselbe, über ein Titaneisen von abnormer Zusammensetzung	205
4. Hilger, A., über abnorme Harnbestandtheile nach dem Genuß von Spargelsprösslingen	208
5. Derselbe, Löslichkeit von Tellur und Selen in Schwefelsäure	211
6. Derselbe, über die quantitative Bestimmung von Jod im Harn	212
Aronheim, B., Synthese des Phenylbutylens	219
Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium zu Kasan, mitgetheilt von Alexander Saytzeff :	
1. Tupoleff, A., über eine isomere Pyroweinsäure: „Aethylmalonsäure“	243
2. Derselbe, über den Aether der Monobrombutter-säure	248
3. Grabowsky, N. und Saytzeff, A., über einige Schwefelderivate der primären Butylalkohole	251
4. Saytzeff, A., über die Reduction des Succinylchlorids	258
Linnemann, Ed., Beiträge zur Feststellung der Lagerungsformel der Allylverbindungen und der Acrylsäure	291
Stenhouse, John, Beiträge zur Geschichte des Orcins :	
IV. Ueber die Jodderivate des Orcins	310
Untersuchungen über die Allylgruppe :	
XIII. Philippi, O. und Tollens, B., über die α -Bibrompropionsäure	313
XIV. Dieselben, über die α -Monobromacrylsäure und Ueberführung der α -Bibrompropionsäure in β -Säure . . .	333

	Seite
XV. Wagner, R. und Tollens, B., über die β -Monobromacrylsäure aus β -Bibrompropionsäure	340
XVI. Dieselben, Nebenproducte der Darstellung von β -Monobromacrylsäure, Acrylcolloïde	355
Mehr, F., Theorie der Dissociation oder Thermolyse	361
Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium der polytechnischen Schule zu Delft.	
V. Renesse, J. J., van, über Octyl- und Caprylsäure	380



ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

171. Band.

Mittheilungen von Professor Dr. Victor
Meyer in Zürich.

(Eingelaufen den 13. November 1873.)

1) Ueber die Nitroverbindungen der Fettreihe;
von Victor Meyer *).

Erste Abhandlung.

I. *Salpetrigäther und Nitroverbindungen. Versuche über
Bildung derselben.*

Als eine der auffallendsten Verschiedenheiten zwischen den aromatischen und den Fettkörpern betrachtet man schon seit langer Zeit die Leichtigkeit, mit welcher die ersteren im Gegensatz zu den letzteren in *Nitroverbindungen* übergehen. Während wir in der aromatischen Reihe eine sehr allgemeine und leicht zum Ziel führende Methode besitzen, die NO_2 -Gruppe

*) Die im Nachstehenden beschriebenen Untersuchungen wurden in Gemeinschaft mit den Herrn Dr. O. Stüber, A. A. Rilliet, C. Chojnacki und Dr. C. Wurster ausgeführt. Der einem Jeden dieser Herren gebührende Antheil ergibt sich aus den vorläufigen Publicationen in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft (5, 203, 399, 514, 1029, 1034; 6, 94, 1186). Allen sage ich an dieser Stelle für ihre thätige Hülfe meinen wärmsten Dank.

in das Molecul der verschiedenartigsten Verbindungen einzuführen, kannte man in der Reihe der Fettkörper, eben wegen des Fehlens einer Darstellungsmethode, bisher nur spärliche Beispiele nitrirter Verbindungen, und diese vereinzelt stehenden Körper waren zum grossen Theil durch Zufall erhalten und ihre Gewinnungsmethode liess keine Verallgemeinerung zu.

Die *Knallsäure* $C_2H_2N_2O_2$, welche wir als die Nitroverbindung eines Atomcomplexes C_2H_2N betrachten müssen, ist einer der wichtigsten Repräsentanten dieser Körperklasse; in mehr oder weniger nahem Zusammenhange mit ihr stehen die *Fulminursäure* und die übrigen bisher gemeinhin als Substitutionsproducte des Acetonitrils betrachteten Verbindungen: *Dinitroacetonitril*, *Trinitroacetonitril*, *Dibromnitroacetonitril* und *Dijodnitroacetonitril*. An diese reihen sich an das *Chlorpikrin* und *Brompikrin*, Rathke's *Nitroformendisulfosäure*, Marignac's *Oel* $C(NO_2)_2Cl_2$, *Nitroform*, *Bromnitroform* und *Tetranitrokohlenstoff*.

Nimmt man als Beweis für die Natur einer Substanz als Nitroverbindung die Eigenschaft an, bei der Reduction für jede NO_2 -Gruppe eine Amidgruppe zu bilden, so sind durchaus noch nicht alle diese Körper als wahre Nitroverbindungen charakterisirt; allein die wichtige Reduction des *Chlorpikrins* zu *Methylamin*, welche Geiſſe *) gelehrt hat, hat den Beweis für die Mehrzahl dieser Körper geliefert.

Auſser den genannten Verbindungen existirt nun noch eine Anzahl anderer Körper, welche wir wahrscheinlich als Nitroverbindungen betrachten müssen, obwohl dieselben meist sehr unvollständig untersucht sind. Wir kennen nämlich von verschiedenen fetten Säuren die zugehörigen Nitroderivate. Die *Nitropropionsäure* entsteht nach Chancel **),

*) Diese Annalen 100, 282.

**) Daselbst 52, 295.

Kurz *) und E. Schmidt **) durch Behandlung von *Butyron* mit Salpetersäure.

Nitrobuttersäure erhielt E. Schmidt aus *Valeron* mit Salpetersäure.

Nitrobaldriansäure ist auf verschiedene Weise erhalten worden. Nach Brazier und Grofsleth ***) und nach E. Schmidt entsteht dieselbe aus *Capron* und Salpetersäure, Dessaigne †) erhielt sie durch anhaltendes Kochen von *Baldriansäure* mit Salpetersäure.

Nitrocaprin- und *Nitrocaprylsäure* erhielt W ir z ††) durch Einwirkung von Salpetersäure auf die fetten Säuren des Cocosnufsöls.

Wie man sieht ist schon eine nicht unbeträchtliche Zahl nitrirter Fettsäuren bekannt; allein keine derselben ist auch nur einigermaßen genügend untersucht. Die Chemiker, welche sich mit der Untersuchung derselben beschäftigt haben, verliessen den Gegenstand alsbald wegen der Unmöglichkeit, sich für die Untersuchung genügende Mengen von Nitrosäuren zu verschaffen †††). So ist denn keine derselben durch Reduction in eine Amidosäure übergeführt worden und somit also die wichtigste Frage in Bezug auf ihre Constitution, ob nämlich in ihnen der Stickstoff direct mit dem Kohlenstoff verbunden ist, oder ob sie Salpetrigäther von Oxysäuren sind, noch unentschieden. Nur das Allgemeine hat sich namentlich aus der Arbeit von E. Schmidt ergeben, daß aus den kohlenstoffreicheren Ketonen der Fettreihe durch Behandlung mit Sal-

*) Diese Annalen 101, 205.

**) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 5, 600.

***) Diese Annalen 35, 256.

†) Daselbst 39, 374.

††) Daselbst 104, 289.

†††) Vgl. hierüber besonders die vorher citirte Arbeit von E. Schmidt.

petersäure die bei der Oxydation zu erwartende Fettsäure und die um ein Kohlenstoffatom ärmere *Nitrofettsäure* entsteht.

Weiteren Nitrofettkörpern begegnen wir in der *Harnsäuregruppe*. Die *Dilitursäure* Baeyer's (*Nitromalonylharnstoff*) giebt reducirt *Uramil* (*Amidomalonylharnstoff*) und ist somit sicher eine Nitroverbindung. Die Existenz der *Nitrohydrilsäure* ist von Baeyer bezweifelt worden. Das *Nitroguanin* ist zu wenig bekannt, als dass man über seine Constitution eine Vorstellung haben könnte. Ein Gleiches gilt von den merkwürdigen Verbindungen, die Frankland *) durch Einwirkung von Stickoxyd auf *Zinkmethyl* und *Zinkäthyl* erhalten hat, und die er als *Binitromethylsäure* und *Binitroäthylsäure* bezeichnete.

Endlich existiren noch Angaben über Nitrirung von Kohlenwasserstoffen in der Fettreihe. Bouis **) erhielt durch Einwirkung von Salpetersäure auf Caprylen (Octylen) *Nitro-* und *Dinitrocaprylen*, die aber auch nicht näher untersucht oder zu Amidverbindungen reducirt worden sind. Ob dies wirkliche Nitroverbindungen sind, lässt sich also nicht entscheiden, ist aber zweifelhaft, da Kekulé ***) durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Aethylen eine Stickstoffverbindung erhielt, von der er nachwies, dass dieselbe *keine* wahre Nitroverbindung sei, sondern bei der Reduction Ammoniak und Aethylenglycol giebt.

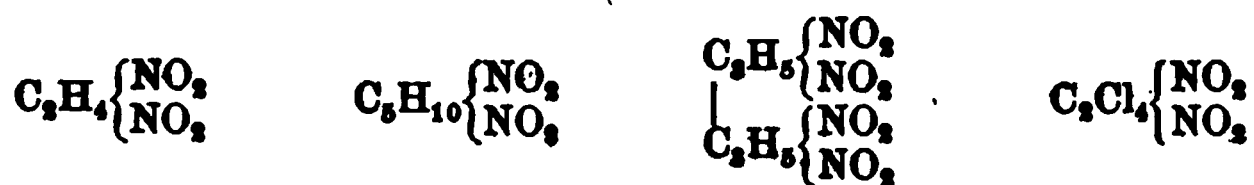
Ausser den genannten Körpern, von denen doch einige mit grosser Wahrscheinlichkeit als Nitroverbindungen zu betrachten sind, existiren nun, auch abgesehen von den gewöhnlichen Salpetrigäthern, noch einige andere Substanzen, welche die Gruppe NO_2 enthalten, nämlich die durch *Addition*

*) Diese Annalen 99, 342.

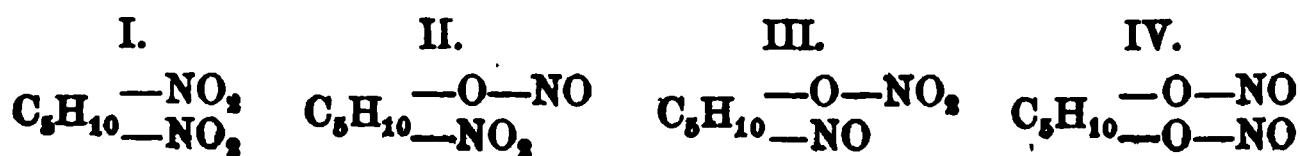
**) Ann. chim. phys. [3] 44, 118.

***) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 2, 329.

von *Untersalpetersäure* an *ungesättigte Verbindungen* entstehenden Körper. Hier ist zu erwähnen das *Aethylen-dinitroxyd* von *Semenoff* *), das *Amylendinitroxyd* von *Guthrie* **), das *Diallyltetranitroxyd* von *Henry* ***) und das *Tetrachloräthylendinitroxyd* von *Kolbe* †). Diese Verbindungen wurden durch Anlagerung von *Untersalpetersäure* an *Aethylen*, *Amylen*, *Diallyl* und an den *Chlorkohlenstoff* C_2Cl_4 erhalten und haben die Zusammensetzung :



Ueber die Constitution dieser interessanten Verbindungen kann man *a priori* keine sichere Ansicht haben; es schien mir daher sehr wichtig, die Auffassung *Henry's* und *Kolbe's*, welche dieselben als *Nitroverbindungen* betrachten (a. a. O.), durch das Experiment zu prüfen, um so mehr, als sich aus der Constitution dieser Substanzen wichtige Schlüsse auf die Lagerung der Atome in der *Untersalpetersäure* ergeben mußten. Ich richtete mein Augenmerk dabei auf die *Amylenverbindung*, da diese am leichtesten in größerer Menge darzustellen ist. Diese Verbindung kann, nach den dermalen über Atomgruppierung geltenden Ansichten, folgende Constitutionsformeln haben :



Welche von diesen Formeln der Verbindung in Wirklichkeit zukommt, mußte sich durch einen *Reductionsversuch*

*) Jahresbericht für Chemie u. s. w. für 1864, 480.

**) Diese Annalen 119, 83.

***) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 2, 279.

†) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 2, 327. Die unvollständige Notiz von *K. Hoch* über Nitrochlorkohlenstoffe (J. f. pr. Chem. 1872, S. 95) habe ich in dieser Zusammenstellung nicht weiter berücksichtigt.

ergeben. Verbindung I. muß bei der Reduction *Amylendiamin*, $C_5H_{10}\begin{Bmatrix} NH_2 \\ NH_2 \end{Bmatrix}$, geben, II. und III. sollten *Ammoniak* neben einem *Oxyamylamin* (entsprechend dem von Wurtz aus Glycolchlorhydrin und Ammoniak erhaltenen Oxyäthylamin) liefern; wenn aber die Formel IV. die richtige war, so mußte der ganze Stickstoffgehalt als *Ammoniak* austreten, daneben war die Bildung von Amylenglycol zu erwarten.

1) *Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf Amylendinitroxyd. Constitution der Untersalpetersäure und Salpetersäure.*

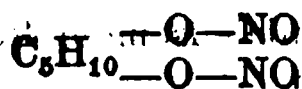
Das *Amylendinitroxyd* wird leicht erhalten, wenn man, genau nach Guthrie's Vorschrift, Untersalpetersäure (aus salpetersaurem Blei) auf in einer Kältemischung befindliches *Amylen* einwirken läßt. Das *Amylen* erstarrt hierbei zu einer weißen, von grünem Oel durchtränkten Krystallmasse, welche durch Waschen mit Alkohol leicht rein erhalten wird. Die schönen glänzenden, in Wasser und Alkohol nur sehr wenig löslichen Krystalle zeigten alle von Guthrie (a. a. O.) angegebenen Eigenschaften.

Während die Verbindung in Salzsäure völlig unlöslich ist, wird sie leicht unter lebhafter aber regelmäßiger Reaction gelöst, wenn man zu den mit Salzsäure übergossenen Krystallen *granulirtes Zinn* bringt und erwärmt. Sobald alles gelöst, ist die Verbindung vollständig reducirt, die Flüssigkeit ist dabei farblos und wasserhell geblieben. Wendet man größere Mengen Substanz auf einmal an, so muß man vorsichtig und in sehr geräumigen Kolben arbeiten, da sonst die Reaction leicht stürmisch wird und rothe Dämpfe entweichen, wobei sich Oeltropfen abscheiden, was bei ruhigem Verlauf niemals der Fall ist. Die vom Zinn abgegossene Lösung wurde mit Kali alkalisch gemacht, wobei intensiver Ammoniakgeruch

austrat. Es wurde nun destillirt so lange noch alkalische Dämpfe übergingen und die Dämpfe in Salzsäure aufgefangen. Die vorgelegte Säure lieferte zur Trockne verdampft reinen *Salmiak*, aus welchem durch sorgfältige Extraction mit Alkohol u. s. w. kein Salz einer organischen Base erhalten wurde. Es wäre nun noch denkbar, daß sich eine mit Wasserdämpfen nicht flüchtige organische Base gebildet habe, die so der Beobachtung entgehen konnte. Es wurde daher eine andere Portion Amylendinitroxyd in gleicher Weise mit Zinn und Salzsäure reducirt, mit Kali übersättigt und die alkalische Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt. Dieses hinterliefs beim Verdunsten nur eine Spur Harz, welche sich mit *Kalium* geglüht vollkommen frei von Stickstoff erwies. Endlich wurde noch die wässerige Lösung, von welcher der Aether abgehoben war, mit Barythydrat eingedampft und der Rückstand mit Alkohol extrahirt. Auch der Rückstand des alkoholischen Auszuges gab beim Glühen mit Kalium nur minimale, kaum erkennbare Reaction auf Stickstoff, welche sich als ein schwach grünblauer Schimmer überhaupt erst bei mehrfacher sorgfältiger Wiederholung des Versuches bemerken liefs.

Diese Versuche beweisen, daß das Amylendinitroxyd bei der Reduction nur *Ammoniak* und keine organische Base liefert. Die organische Verbindung, welche gleichzeitig entsteht, habe ich noch nicht rein abgeschieden, doch ist wohl wahrscheinlich, daß dieselbe *Amylenglycol* ist. Ich denke indess dieß noch experimentell zu prüfen.

Man darf hiernach wohl als sicher annehmen, daß dem Amylendinitroxyd die Formel IV., nämlich :



zukommt, d. h. es ist salpetrigsaures Amylenglycol, und die oben angeführten, analog dargestellten Substanzen werden

jedenfalls eine entsprechende Constitution haben. Für die *Untersalpetersäure* selbst ergibt sich (für die condensirte Modification N_2O_4) mit Wahrscheinlichkeit die Constitutionsformel :

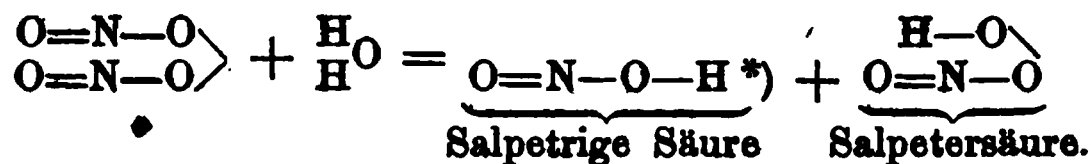


während die übrigen, auch wohl vorgeschlagenen Formeln :



die Bildung jener organischen Additionsproducte vom Standpunkte der eben für das Amylendinitroxyd abgeleiteten Formel nicht in einfacher Weise zu erklären vermögen.

Von Interesse sind diese Ergebnisse noch für die Beurtheilung der Constitution der *Salpetersäure*; denn da die *Untersalpetersäure* mit Basen glatt in *salpeter-* und *salpetrigsaures* Salz zerfällt, so ist hiernach die *Salpetersäure* als $N \begin{array}{c} \text{=O} \\ \text{---O---} \end{array} \text{O---H}$ aufzufassen :

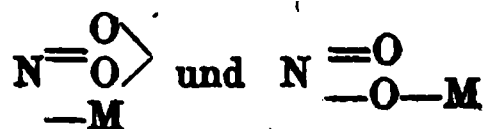


Somit ist man also nicht zu der unwahrscheinlichen Annahme gezwungen, daß ein Körper von der leichten Vergasbarkeit der *Salpetersäure* 5-werthigen Stickstoff enthalte:

*) Daß die *salpetrige Säure* die obige Formel, oder daß wenigstens ihr Anhydrid die Formel :



besitzt, ergibt sich daraus, daß sie bei Einwirkung auf Alkohole Nitrite ($R\text{---O---NO}$) und keine Nitroverbindungen liefert; die Constitution der *salpetrigsauren Salze* läßt sich dagegen vorläufig noch nicht beurtheilen und dürften wohl wahrscheinlich isomere Reihen der Formel :



existenzfähig sein.

Diese Formel der Salpetersäure erklärt die Bildung der aromatischen Nitroverbindungen allerdings weniger ungezwungen, als die Formel $\text{N} \begin{smallmatrix} \text{=O}_2 \\ \text{—O—} \end{smallmatrix} \text{H}$; ob indeß hieraus ein Schluss gegen dieselbe gezogen werden darf, wird sich erst beurtheilen lassen, wenn man *entweder aromatische Salpetrigäther* dargestellt haben, *oder* den Beweis geliefert haben wird, daß solche überhaupt nicht existiren.

Die Ansicht von Henry und Kolbe, daß durch Anlagerung von Untersalpetersäure *Nitroverbindungen* in der Fettreihe erhalten werden können, ist somit zum mindesten höchst unwahrscheinlich gemacht. Wollte man daher solche Körper darstellen und untersuchen, so mußte man eine neue Methode zur Gewinnung derselben aufsuchen, und zu diesem Zwecke habe ich eine Reihe verschiedenartiger Versuche unternommen. Bevor ich aber auf die Beschreibung derselben eingehe, seien mir einige Bemerkungen über die den Nitroverbindungen isomeren *Salpetrigsäureäther* gestattet.

2) *Specifisches Volum der Salpetrigäther.*

Es unterliegt keinem Zweifel, daß in den Salpetrigsäureäthern, als deren Typus ich hier das *Aethylnitrit* herausgreifen will, der Stickstoff *nicht* direct, sondern durch Vermittelung von Sauerstoff mit dem Kohlenstoff zusammenhängt, wie es die Formel $\text{C}_2\text{H}_5\text{—O—NO}$ ausdrückt. Diese Thatsache ist durch das Verhalten desselben bei der Reduction bewiesen, wobei sich Alkohol und Ammoniak bilden. Es folgt hieraus, daß in den Salpetrigäthern das Alkoholradical unmittelbar mit *Sauerstoff* verbunden ist, wie die genannte Formel ausdrückt, da sonst die Bildung von Alkohol nicht zu erklären und statt dessen die der Aminbase, oder bei etwa eintretender Spaltung der Kohlenwasserstoff (C_2H_5) zu erwarten wäre. Doch widerspricht dieß durchaus den vorliegenden Versuchen.

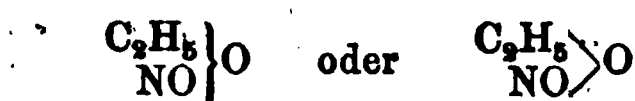
Durch Schwefelammonium reducirt liefert das Aethylnitrit nach E. Kopp *) glatt Alkohol und Ammoniak; desgleichen erhielt Geuther **) bei Einwirkung von Zink und verdünnter Schwefelsäure bei 0° sehr grosse Mengen von Ammoniak; dem daraus bereiteten Salmiak, den er in reichlicher Quantität darstellte, konnte er durch Alkohol eine Spur Salz einer organischen Base entziehen; er erhielt aber hiervon so wenig, dass er dasselbe nicht rein erhalten konnte. Geuther vermuthet, dass sich hierbei etwas Aethylamin gebildet habe; nachgewiesen ist dies nicht, denn der von Geuther gefundene Platingehalt steht in der Mitte zwischen dem des Platinsalmiaks und des Platinäthylaminchlorids. Allein sollte auch seine Vermuthung richtig sein, so ist doch ein in so kleiner Menge auftretendes Nebenproduct für die Beurtheilung der Constitution des Aethylnitrits irrelevant, zumal auch das Amylnitrit bei der Reduction mit Zink und Schwefelsäure (Guthrie ***) nur Ammoniak und Amylalkohol giebt, während das in dieser Abhandlung zu beschreibende Nitroäthan bei der Reduction ganz glatt Aethylamin liefert. (Uebrigens könnte man sich die Bildung einer Spur Aethylamin in Geuther's Versuch durch die Annahme erklären, das von ihm angewandte Aethylnitrit habe eine kleine Menge Aethylnitrat enthalten; da letzterer Körper, wie bekannt, durch Ammoniak in Aethylamin übergeführt wird, so könnte das Aethylamin entstanden sein, als Geuther das Reactionsproduct zur Gewinnung des gebildeten Ammoniaks mit Alkali destillirte, wobei also freies Ammoniak auf etwa vorhandene Spuren von Aethylnitrat in der angenommenen Weise wirken konnte.) Auf alle Fälle wird man als wesentliche Producte der Reduction

*) Gmelin, org. Chem. 1, 765.

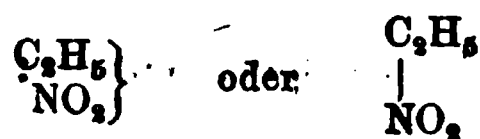
**) Diese Annalen 107, 218.

***) Daselbst 111, 82.

des Aethylnitrits nur Ammoniak und Alkohol betrachten. Während sonach die *chemischen* Thatsachen dem Aethylnitrit die Formel C_2H_5-O-NO zuweisen, ist auf Grund *physikalischer* Beobachtungen schon vor Jahren (1856) eine andere Ansicht ausgesprochen worden. Im Verlaufe seiner bewunderungswürdigen Untersuchungen über die Beziehungen zwischen physikalischen Eigenschaften und chemischer Zusammensetzung hat H. Kopp auch die *specifischen Volumina* einiger Salpetrigsäureäther bestimmt *); aus den Beobachtungen folgert er (S. 34) : „Die s. g. salpetrigsauren Aetherarten sind nach dem, was für die Bestimmung ihrer spec. Volume vorliegt, allerdings auf den Typus *Wasserstoff* und nicht auf den Typus *Wasser* zu beziehen.“ Im Sinne der heutigen Schreibweise können die hervorgehobenen Gegensätze „Typus Wasserstoff“ und „Typus Wasser“ für den vorliegenden Fall aber wohl kaum anders gedeutet werden, als dafs, nach Kopp's Ansicht, dem Aethylnitrit *nicht* die Formel :



sondern vielmehr die Formel :



zukomme. Zu diesem Resultat gelangte Kopp durch die folgende Schlussfolgerung. Wie bekannt, ergab sich nach Kopp's Untersuchungen für eine gröfse Anzahl von Verbindungen das spec. Vol. von C = 11 und von H = 5,5; fügt man hierzu die Annahme, das spec. Vol. von NO_2 sei = 33, so ergeben sich für die spec. Volume der Salpetrigäther folgende, mit der Beobachtung gut übereinstimmende Zahlen :

*) Diese Annalen 100, 29.

	Berechnet	Gefunden
Salpetrigsaures Methyl	60,5	61,6
„ Aethyl	82,5	(79,2) 83,3 - 83,5 - 84,6
„ Amyl	148,5	148,4
Untersalpetersäure (NO ₂)	33	31,7 - 33,4.

Auch die spec. Volume einiger Salpeteräther gaben für Theorie und Versuch gute Harmonie. Ich glaube nun, daß man die Resultate dieser Untersuchungen Kopp's über die spec. Volume noch in einer anderen Weise interpretiren kann, als es damals von dem berühmten Forscher geschehen ist, und daß sich die erhaltenen Versuchsergebnisse *eben so gut* mit der Annahme vereinigen lassen, daß die Salpetrigäther Verbindungen des *Wassertypus*, also *Aetherarten* in gewöhnlichem Sinne seien. Macht man nämlich die Annahme, das spec. Volum von NO sei = 25,2 und adoptirt alle übrigen von Kopp festgestellten Zahlen, nämlich für C 11, für H 5,5 und für extraradicalen O 7,8 *), so erhält man genau dieselben theoretischen Zahlen für die spec. Volume, und zwar würde natürlich dann umgekehrt anzunehmen sein, daß die Verbindungen auf den *Wassertypus* zu beziehen seien, wie es die chemischen Thatsachen fordern; z. B. für Aethylnitrit $\left. \begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{NO} \end{matrix} \right\} \text{O}$ berechnete sich das spec. Volum:

	C ₂	22
	H ₅	27,5
Extraradicales	O	7,8
	NO	25,2
		<hr/> 82,5

*) Die den heutigen Vorstellungen noch nicht angepaßten Begriffe des extra- und intraradicalen Sauerstoffs kann man für derartige Betrachtungen wohl so präcisiren, daß man als „extraradical“ den Sauerstoff der Hydroxylgruppe, der Salze und der Aetherarten, als „intraradical“ den der Ketone, Aldehyde und organischen Säureradicalen, mit einem Wort den beiderseitig an ein Kohlenstoffatom gebundenen Sauerstoff bezeichnet. Vielleicht darf man allgemeiner als *extraradical* den an zwei, als *intraradical* den an ein Atom gebundenen Sauerstoff bezeichnen.

also genau die nämliche Zahl, welche K o p p berechnet hat; desgleichen ergeben sich für die übrigen Nitrite :

	$\left. \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{NO} \end{array} \right\} \text{O}$	60,5
	$\left. \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_{11} \\ \text{NO} \end{array} \right\} \text{O}$	148,5
und für	NO_2	33

also genau die auch von K o p p berechneten Zahlen; und dieß ist ganz natürlich und selbstverständlich; denn die Zahl 25,2, die ich für das spec. Vol. von NO angenommen habe, ist eben nichts anderes als $33 - 7,8$, d. h. als das spec. Vol. von NO_2 minus spec. Vol. von 1 extraradicalem O *). So läßt sich also das spec. Vol. dieser Nitrite eben so gut mit der Annahme vereinigen, daß dieselben dem *Wassertypus* angehören, und ich glaube daher, daß für derartige Verbindungen die Bestimmung des spec. Volums zur Ermittlung der Constitution nicht ausreicht, namentlich so lange wir nicht die spec. Volume einer Anzahl wahrer Nitroverbindungen kennen, um aus ihnen die Raumerfüllungen der beiden isomeren Gruppen $-\text{O}-\text{NO}$ und $-\text{NO}_2$ bestimmen und mit einander vergleichen zu können. Auch ist ja bis jetzt der Begriff „extraradicaler“ und „intraradicaler“ Sauerstoff streng nur für nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff haltende Verbindungen definirbar. Wie es sich in dieser Hinsicht mit an Stickstoff gebundenen Sauerstoff verhält, läßt sich noch nicht bestimmen; ist z. B. der beiderseitig an Stickstoff gebundene Sauerstoff der Gruppe $\text{N}=\text{O}$ in Bezug auf das spec. Volum ganz gleich wie der Sauerstoff der Aldehyde, Ketone und *organischen Säureradicalen* zu behandeln? Dieß wäre gewiß

*) Man würde dann wohl die dissociirte Untersalpetersäure NO_2 als $\text{N}=\text{O}$
 $-\text{O}-$ schreiben müssen, was mit dem oben aus der Constitution des Amylendinitroxyds Abgeleiteten übereinstimmt.

nicht, ohne Weiteres anzunehmen. Gegen die obige Ableitung, daß die beobachteten spec. Volume der Nitrite sich eben so gut mit der Annahme des Wassertypus wie des Wasserstofftypus vereinigen lassen, könnte man aber eines einwenden: Kopp hat auch das spec. Volum einer wirklichen Nitroverbindung, nämlich des Nitrobenzols, bestimmt und mit der Theorie ziemlich gut übereinstimmend gefunden. Da nun diese Verbindung sicher die Formel $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{NO}_2 \end{matrix}$ oder $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{NO}_2 \end{matrix}$ hat, so sollte man erwarten, daß wenn die Salpetrigäther dem Wassertyp angehören und dieser ein besonderes spec. Volum bedingt, das Nitrobenzol ein anderes spec. Volum haben werde, als es sich nach den für die Salpetrigäther geltenden Regeln berechnet. Doch scheint mir dieser Einwand nicht eben schwerwiegend; denn selbst abgesehen davon, daß ja die Atomcomplexe: —O—NO und —NO_2 das nämliche spec. Volum haben können, liegen Gründe vor, welche gerade die mit dem Nitrobenzol ausgeführte Untersuchung als weniger entscheidend erscheinen lassen, wie die mit den übrigen von Kopp untersuchten Verbindungen: 1) ist das beim Nitrobenzol erhaltene Resultat weniger mit der Theorie übereinstimmend, als die übrigen (berechnet 126,5, gefunden 122,6 bis 124,9); 2) wandte Kopp für die Untersuchung ein Nitrobenzol an, dessen Siedepunkt er bei 218° liegend annimmt (den corrigirten Siedepunkt fand er bei 219 bis 220° , direct beobachtet war 214 bis 215° bei 729,4 MM.). Man weiß aber heute, daß reines Nitrobenzol sehr bedeutend niedriger, nämlich bei 205° , siedet (der Siedepunkt des flüssigen (1,2) Nitrotoluols liegt bei 222 bis 223°); es scheint daher nicht unmöglich, daß das von Kopp untersuchte Nitrobenzol nicht unbeträchtliche Mengen von höher siedender Substanz enthalten habe, so daß die Untersuchung desselben auf sein spec. Volum, als

des einzigen bisher untersuchten *wirklichen* Nitrokörpers, nicht von so großem Werthe ist, wie die übrigen spec. Volumbestimmungen Kopp's, und eine sichere Beurtheilung der spec. Volume der *Nitroverbindungen* vor der Hand noch nicht thunlich erscheint.

Nach alledem glaube ich, daß man die Ergebnisse der spec. Volumbestimmung der Salpetrigäther heute nicht mehr als Argumente betrachten kann, welche die aus chemischen Thatsachen abgeleitete Constitutionsformel derselben zweifelhaft machen können; vielmehr kann man nicht einmal behaupten, daß *physikalisches* und *chemisches* Verhalten dieser Körper schlecht mit einander harmoniren. Spruchreif wird die Frage jedenfalls nicht eher, als bis die spec. Volume einer Anzahl von Nitroverbindungen ermittelt sein werden *).

Später haben noch Mendelejeff **) und v. Richter ***) ihre Ansicht über die Constitution der Salpetrigäther ausgesprochen und dieselben für die wahren Nitroverbindungen der Fettsäure erklärt. Beide Chemiker äußerten sich hierüber, bevor das Nitroäthan und seine Homologen bekannt waren, und die Gründe, die sie anführen, finden durch die inzwischen erfolgte Entdeckung dieser Körper ihre Erledigung.

3) Versuche zur Einführung von Stickstoff-Sauerstoffradicalen in Fettkörper.

Um N- und O-haltige Radicale durch Vermittelung des Stickstoffs, also analog den Nitroverbindungen der aromatischen

*) Wie mir Herr Kopp freundlichst mittheilte, ist auch Er heute nicht der Ansicht, daß die spec. Volume der Salpetrigäther gegen die jetzt üblichen Constitutionsformeln des Nitroäthans und des Aethylnitrits sprechen.

**) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 3, 990.

***) Daselbst 4, 467.

Reihe, an Reste aus der Gruppe der Fettkörper anzulagern, richtete ich zunächst mein Augenmerk auf das Stickoxyd, weil dieß vermöge seiner ungesättigten Natur ($\text{N}=\text{O}$) am ehesten fähig schien, sich an organische Reste zu lagern; doch habe ich in dieser Richtung nur negative Resultate erhalten. *Zimmtsäure* wird von durch Kalilauge gewaschenem Stickoxyd nicht angegriffen, eben so wenig wirkt reines Stickoxydgas auf *Amylen*. Um bei letzterem Körper höhere Temperaturen anwenden zu können, benutzte ich dann eine gesättigte Auflösung von Stickoxyd in wässriger Eisenvitriollösung und operirte in zugeschmolzenen Röhren; doch fand bei gelindem Erhitzen keine Reaction statt, bei hoher Temperatur trat zwar Einwirkung ein, allein in ganz anderem Sinne als erwartet war; es bildete sich ein äußerst unangenehm (mercaptanartig) riechendes Oel, welches *schwefelhaltig* war, dagegen *keinen Stickstoff* enthielt. Es war also die Schwefelsäure des Eisenvitriols reducirt und zur Wirkung gekommen.

Ein günstigerer Erfolg schien sich Anfangs bei Anwendung von salpetriger Säure zu zeigen. Läßt man auf *Amylen* einen Strom salpetriger Säure einwirken (aus arseniger Säure und Salpetersäure), so findet sehr lebhafte Reaction und Erwärmung statt, so daß man, will man nicht sehr viel *Amylen* verlieren, eine kräftig wirkende Kältemischung anwenden muß. Das Product der Reaction ist ein *in Wasser untersinkendes*, tief grün gefärbtes Oel, welches vielleicht identisch ist mit dem grünen Oel, das Guthrie durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf *Amylen* erhielt. Eine sichere Reinigung des Oels ist mir so wenig wie Guthrie bei dem von ihm erhaltenen gelungen. Dasselbe verliert seine grüne Farbe selbst nicht beim Waschen mit Natronlauge. Mit Wasserdämpfen ist es leicht und vollständig destillirbar und geht hierbei mit derselben grünen Farbe über. Für sich ist

es nicht destillirbar, zersetzt sich vielmehr beim Erwärmen unter lebhafter spontaner Erhitzung und reichlicher Gasentwicklung. Aber weder hierbei noch bei der Destillation mit Wasserdämpfen treten jemals rothe Dämpfe auf, so dafs sich die Substanz wesentlich anders verhält, als das von Kekulé *) durch Einwirkung von Salpeterschwefelsäure auf Aethylen erhaltene stickstoffhaltige Oel $C_2H_4N_2O_6$. Mit Natronlauge gewaschen, mit Wasser destillirt und über Chlorkalcium getrocknet blieb es anfangs immer noch grün, wurde aber längere Zeit aufbewahrt hellgelb.

Die Analyse des (nicht mit Wasser destillirten) Productes gab 43,16 C, 7,08 H, 13,75 N.

Nach der Destillation mit Wasser wurde gefunden:

	I.	II.
C	45,5	45,7
H	7,2	7,2
N	13,6	13,4

Diese Zahlen stimmen ziemlich gut für eine Verbindung von der Formel $C_{15}H_{38}N_4O_8$ für die durch Destillation mit Wasser gereinigte Substanz:

	Berechnet	Gefunden im Mittel
C	45,9	45,6
H	7,1	7,2
N	14,3	13,5

Natürlich ist auf diese Uebereinstimmung nur geringer Werth zu legen, denn es ist keine Garantie vorhanden, dafs man es mit einer einheitlichen Substanz zu thun hatte; und da Guthrie in dem von ihm erhaltenen Oel die Anwesenheit einer gewissen Menge von Amylnitrat nachgewiesen und *dies* also sicher ein Gemenge war; so scheint, bei der Aehnlichkeit der von mir erhaltenen und Guthrie's Substanz, ein Gleiches auch bei der meinigen nicht unwahrscheinlich.

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 2, 329.

Um einen Einblick in die Constitution, wenigstens die Art der Bindung des Stickstoffs in dem Oel zu erhalten, wurde dasselbe reducirt. Hierbei entstand neben viel Ammoniak eine flüchtige Base von intensivem, an Amylamin erinnernden Geruch, die sich aus der concentrirten Lösung ihres salzsauren Salzes als gelbe Oeltröpfchen abscheiden liefs. Da weder ihr äußerst zerfließliches Chlorhydrat, noch ein Gold- oder Platinsalz krystallisirt erhalten werden konnte, von der Base überhaupt nur wenig und dies sehr schwer frei von Ammoniak zu erhalten war, so wurde die Untersuchung aufgegeben.

Uebrigens scheint die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Verbindungen mit doppelter Bindung allgemeiner zu sein; so wirkt dieselbe auf Eugensäuremethylläther (Dimethoxyl-

allylbenzol) $C_6H_5 \left\{ \begin{array}{l} OCH_3 \\ OCH_3 \\ CH_2-CH=CH_2 \end{array} \right.$ unter lebhafter Erhitzung

ein; die entstehenden Producte sind aber nicht derart, daß sie zur weiteren Untersuchung einladen.

Nach all' diesen vergeblichen Versuchen, Fettkörper zu nitriren, gelang es mir endlich, eine Reaction aufzufinden, welche das erstrebte Ziel in sehr befriedigender Art erreichte. Dieselbe besteht in der Einwirkung von *salpetrigsaurem Silber* auf *Jodüre*, und ihr Verlauf entspricht der Gleichung:



Diese Reaction hat sich bisher als eine ziemlich allgemeine erwiesen; denn ich habe bis jetzt mit ihrer Hülfe die Mononitroderivate des Aethans, Methans, Propan's (zwei Modificationen) und Pentans dargestellt. Mehrfach nitrirte Verbindungen habe ich bis jetzt mit ihrer Hülfe noch nicht erhalten. Ich lasse nun die Beschreibung von Darstellung,

Eigenschaften, Umsetzungen und Derivaten der bisher erhaltenen nitrirten Kohlenwasserstoffe folgen.

II. Nitrirte Kohlenwasserstoffe der Fettreihe.

4) Nitroäthan. Einwirkung von Jodäthyl auf salpetrigsaures Silber.

Jodäthyl, auf trockenes salpetrigsaures Silber *) gegossen, geräth sogleich in lebhaftes Kochen; gleichwohl habe ich zur Vollendung der Reaction jedesmal die Mischung noch einige Stunden im Wasserbade am aufsteigenden Kühler erhitzt. Das gebildete Product ward im Oelbade abdestillirt und sodann durch Rectification gereinigt. Die Reinigung bietet keinerlei Schwierigkeiten; wird das Product mit eingesenktem Thermometer destillirt, so geht zuerst eine flüchtige, stark jodhaltige Flüssigkeit über, von der nachher die Rede sein soll; alsbald aber steigt das Thermometer über 100° und das nunmehr übergehende Product braucht nur noch ein- bis zweimal rectificirt zu werden, um völlig constant bei 111 bis 113° zu sieden. Das Product erwies sich vollkommen jodfrei, ergab dagegen bei der Kaliumprobe einen beträchtlichen Stickstoffgehalt; seine Zusammensetzung ist, wie nach seiner Bildungsweise zu erwarten war: $C_2H_5NO_2$, es ist also isomer mit dem salpetrigsauren Aethyl, von welchem es sich indessen durch einen um 96° C. höher liegenden Siedepunkt unterscheidet. Ich bezeichne diese Verbindung, welche man sich ohne Schwierigkeit in beliebiger Menge rein verschaffen kann, als

*) Silber und Jod können bei diesen Versuchen nicht durch billigere Materialien ersetzt werden. Bei Anwendung von Bleinitrit gelang die Reaction nicht. Bromäthyl, Chloressigäther, Aethylenbromid wirken beim Kochen noch nicht auf Silbernitrit ein.

Nitroäthan und werde zeigen, dass dieser Name in der That dem Verhalten der Substanz durchaus entspricht.

0,2660 Grm. Substanz gaben 0,3154 CO_2 und 0,1656 H_2O .

0,2910 Grm. gaben 46,9 CC. feuchtes Stickstoffgas bei 14°C . und 746,4 MM. Druck.

	Berechnet		Gefunden
C_2	24	32,00	32,33
H_5	5	6,67	6,91
N	14	18,67	18,61
O_2	32	42,66	—
	75	100,00.	

Die Stickstoffbestimmung des Nitroäthans sowie der nachher zu beschreibenden Nitroverbindungen erfordert einige Vorsicht; nur bei Anwendung einer sehr langen Schicht Kupfer und folglich auch einer aufsergewöhnlich langen Verbrennungsröhre und bei langsam geleiteter Verbrennung wird das Stickgas frei von Stickoxyd erhalten.

Das Nitroäthan bildet eine vollkommen farblose, wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeit, von angenehm ätherartigen, eigenthümlichem Geruche. Mit Wasser ist es nicht mischbar und sinkt in demselben langsam unter. Sein specifisches Gewicht beträgt 1,0582 bei 13°C . (bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur). Es siedet vollkommen unzer setzt, wie erwähnt, bei 111 bis 113°C . (uncorrigirt). In einem Apparate, bei welchem sich der Quecksilberfaden des Thermometers ganz im Siedegefäfs befand, wurde der Siedepunkt bei 737,1 MM. Barometerstand zu 113 bis 114°C . beobachtet. Der Dampf des Nitroäthans, selbst weit über den Siedepunkt erhitzt, detonirt nicht. Er ist entzündlich und verbrennt mit fahler Flamme.

Die Formel $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ und die Moleculargröfse wurden durch die Bestimmung der Dampfdichte controlirt, welche, im Hofmann'schen Apparate im Wasserdampfströme genommen, ergab :

Barometerstand 762 MM.

Kalte Quecksilbersäule 110 MM.

Quecksilbersäule im Dampf 454 MM.

Zimmertemperatur 15° C.

Dampf Temperatur 100° C.

Gewicht der Substanz 0,0482 Grm.

Volum des Dampfes 66,4 CC.

Hieraus ergibt sich für die Dampfdichte :

Berechnet für H = 1 Gefunden

37,5

36,9

Bei der Darstellung des Nitroäthans auf die angegebene Art bildet sich stets eine beträchtliche Menge von gewöhnlichem *Salpetrigsäureäther*. Derselbe entweicht bei seinem niederen Siedepunkt ($+ 16^{\circ}$ C.) zum Theil als im Kühler sich nicht condensirendes Gas, welches in mit Wasser gefüllten und in Wasser umgestülpten Reagensgläsern aufgefangen und an seinen charakteristischen Eigenschaften, dem Geruche, der leichten Entzündlichkeit, der intensiven fahlen Flamme, mit der es verbrennt u. s. w., erkannt wurde. Ein anderer Theil des Aethylnitrits bleibt in der Flüssigkeit gelöst und ist in der oben erwähnten jodhaltigen flüchtigen Flüssigkeit enthalten.

Um das Aethylnitrit in sicherer Weise nachzuweisen, verband ich in einem Versuche das Ende des aufsteigenden Kühlers mit einem absteigenden und mit Eiswasser gekühlten Rohr, das in eine mit Eis gekühlte Vorlage mündete. Der Salpetrigäther konnte so leicht in beträchtlicher Menge flüssig gesammelt werden. Da derselbe eine merkliche Menge Jodäthyl mitgerissen hatte, so kann es nicht Wunder nehmen, daß der Siedepunkt nicht ganz constant und etwas zu hoch, nämlich bei 18 bis 21° statt bei 16° gefunden wurde.

Es ist mir bei den oft wiederholten Darstellungen des Nitroäthans nicht gelungen, das ganze Jodäthyl in die Reaction zu ziehen, sondern stets war das bei der Reptification zuerst

übergehende Product stark jodhaltig. Gleichviel ob ich die Mischung von Jodäthyl und Silbernitrit Stunden lang in zugeschmolzenen Röhren erhitzte, ob ich einen Ueberschuss von Silbernitrit anwandte und dies langsam in kleinen Portionen in das (von selbst ins Sieden gerathende) Jodäthyl eintrug, immer blieb etwa $\frac{1}{3}$ des Jodäthyls und selbst noch grössere Mengen unangegriffen.

In meiner vorläufigen Publication über das Nitroäthan (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 5, 402) gab ich an, bei der Darstellung desselben die Abscheidung von Krystallen beobachtet zu haben, die ich für eine organische Verbindung hielt, die ich aber, da ich zu wenig davon erhielt, nicht untersuchen konnte. Ich habe diese Krystalle seither gesammelt und habe gefunden, dass dieselben nichts anderes sind als Salpeter, der dem angewandten Silbernitrit von seiner Darstellung her (aus AgNO_3 und KNO_3) noch anhaftete.

Die flüchtige Flüssigkeit, welche bei der Rectification des Productes auftritt, ist ihren Eigenschaften nach wohl nichts anderes als eine Mischung von salpetrigsaurem Aethyl mit dem unangegriffenen Jodäthyl; sie enthält Stickstoff und Jod und riecht sowohl nach Jodäthyl als nach salpetrigsaurem Aethyl; sie beginnt bei der leisesten Erwärmung zu sieden und es entweicht zuerst Aethylnitrit; der Siedepunkt steigt ohne constant zu werden von 30 bis über 80°, um sich dann schnell zum Siedepunkt des Nitroäthans zu erheben und hier völlig constant zu bleiben. Da sich das Jodäthyl und Aethylnitrit durch Fractioniren nicht trennen liessen, so vermuthete ich einen Augenblick, die Flüssigkeit sei eine Verbindung der beiden; doch macht es das Fehlen eines constanten Siedepunkts viel wahrscheinlicher, dass sie nur eine mechanische Absorption von Aethylnitrit in Jodäthyl ist.

Ich habe im Verlaufe dieser Untersuchungen fast ein Kilogramm Nitroäthan in grösseren und kleineren Partien

dargestellt, und daher über die zweckmässigste Darstellung dieses Körpers einige Erfahrungen gewonnen. Hierbei hat es sich zunächst gezeigt, dass die Ausbeute und Reinigung eine ganz gleiche ist, ob man kleine (100 Grm.) oder grössere Mengen (4 Pfund) salpetrigsaures Silber auf einmal anwendet. Um daher die Methode, welche ich als die geeignetste gefunden, etwas genauer anzugeben, will ich eine in etwas grösserem Massstabe ausgeführte Darstellung beschreiben *), bei welcher ich von Herrn Dr. Wurster wesentlich unterstützt worden bin.

Um grössere Mengen Silbernitrit darzustellen fanden wir es sehr zweckmässig, concentrirte Lösungen von Silbernitrat (2400 Grm.) und Kaliumnitrit (1500 Grm.) *lauwarm* mit einander zu vermischen und alsdann erkalten zu lassen; der Niederschlag wird dann viel leichter und schneller auswaschbar; das Auswaschen gelingt mit der Bunsen'schen Pumpe sehr schnell, das erhaltene Silbernitrit wird dann im Wasserbade getrocknet. 2090 Grm. so dargestelltes Silbernitrit wurden in einen geräumigen Rundkolben gebracht, der mit einem doppelt durchbohrten Kork geschlossen war. Vermittelst der einen Durchbohrung ist er mit einem grossen und weiten aufwärts gerichteten Kühler verbunden, durch die andere geht ein Scheidetrichter, welcher zur Aufnahme des Jodäthyls dient. Es wurden nun 1700 Grm. Jodäthyl allmählig zufließen gelassen, und zwar *ganz ohne den Kolben zu bewegen* (was wir für die allmähliche Durchdringung des Nitrits sehr zweckmässig fanden); das Jodär wurde *ohne äussere Kühlung* in solchen Intervallen zugelassen, dass die Flüssigkeit fortdauernd

*) Nach dieser Methode wird gegenwärtig in der unter der bewährten Leitung des Herrn Dr. G. Krämer stehenden chemischen Fabrik von C. A. F. Kahlbaum in Berlin das Nitroäthan fabrikmässig dargestellt.

lebhaft kochte, aber doch nicht allzuresch, um ein Uebersteigen der Flüssigkeit durch den Kühler zu vermeiden, was bei dem stürmischen Verlauf der Reaction sonst zu befürchten. Nachdem alles Jodäthyl zugegeben war, wurde der Kolben noch einige Zeit im Wasserbade erhitzt. Verfährt man so, und unterläßt namentlich das früher von mir empfohlene Umschütteln des Kolbens, so bleibt die so lästige Bildung von compacten Klumpen Silbernitrit aus und ist eine Vermischung des Nitrits mit Sand, welches die Wiedergewinnung des Silbers so außerordentlich erschwert (da der Sand beim Schmelzen des Jodsilbers mit Soda ein Ueberschäumen durch CO_2 -Entwicklung fast unvermeidlich macht) alsdann ganz überflüssig. Der Inhalt des Kolbens wurde darauf zuerst im Wasserbade abdestillirt und das Destillat zurückgestellt; darauf wurde das gebildete Product im Oelbade abdestillirt, so lange noch etwas überging. Diefs Destillat lieferte bei der Rectification 266 Grm. noch etwas jodhaltiges, bei 108 bis 114° siedendes Nitroäthan. Nun wurde der Rückstand, eine zusammengesinterte graue Masse von Jodsilber und unangegriffenem Silbernitrit, fein gepulvert und in gleicher Weise das zuerst im Wasserbade Abdestillirte darauf gegossen, wobei wieder lebhafte Erwärmung eintrat. Auf diese Art wurden nochmals 75 Grm. Nitroäthan von 108 bis 114° Siedepunkt erhalten. Um aus den so dargestellten 341 Grm. fast reinen Nitroäthans völlig reines zu erhalten, kochte man das Product so lange mit etwa 10 Grm. AgNO_3 am aufsteigenden Kühler, bis es jodfrei war, und rectificirte es nochmals bis zum Siedepunkt 111 bis 113° C., wobei die Quantität sich noch etwas, aber nicht allzusehr verringert. So erhält man, gleichviel ob man mit großen oder kleinen Mengen arbeitet, immer fast genau 50 pC. der theoretischen Menge Nitroäthan, und es scheint daher, daß bei der Reaction nahezu gleiche Mengen von Aethylnitrit und Nitroäthan entstehen.

5) Einwirkung von Eisen und Essigsäure auf das Nitroäthan.

Wenn die Anschauung, die ich mir von der Constitution des Nitroäthans gebildet hatte, richtig war, so mußte dasselbe bei der Reduction Amidoäthan (Aethylamin) liefern; der Versuch hat diese Voraussetzung vollkommen bestätigt. Bei der Ausführung desselben empfiehlt es sich, die sogleich zu erwähnenden Vorsichtsmafsregeln anzuwenden, da man dann das Aethylamin sofort völlig rein erhält, während dasselbe, wenn man die Reaction zu stürmisch verlaufen läßt, mit geringen Mengen von Zersetzungsproducten verunreinigt ist.

Das Nitroäthan wird in einem Kolben mit einem Ueberschusse von Eisenfeilspähnen versetzt, darauf Essigsäure und einige Tropfen Wasser hinzugefügt. In der Kälte findet keine Einwirkung statt, erwärmt man aber, so tritt eine heftige Reaction ein, bei welcher die Flüssigkeit in stürmisches Sieden geräth, wenn man nicht kühlt. Man taucht deshalb, sobald sich der Beginn der Reaction zeigt, den Kolben in kaltes Wasser und läßt die Reaction sich so langsam vollenden, daß die Flüssigkeit niemals siedet. Verfährt man in dieser Weise, so erhält man durch Destillation der Flüssigkeit mit Kalilauge und Auffangen der Dämpfe in verdünnter Salzsäure ohne weitere Reinigung sogleich vollkommen reines salzsaures Aethylamin. Die Reaction verläuft äußerst glatt und liefert eine vortreffliche Ausbeute an Aethylamin; ihr Verlauf entspricht vollkommen der Reduction von Nitrobenzol zu Anilin. Das salzsaure Salz, auf dem Wasserbade möglichst weit eingedampft, erstarrt beim Erkalten über Schwefelsäure zu einer prachtvollen, an der Luft äußerst zerfließlichen Krystallmasse, in welcher sich zuweilen mehr als zolllange, mehrere Millimeter dicke prismatische Krystalle abscheiden. Die Krystalle lösen sich leicht und vollständig in kaltem absolutem Alkohol, die wässerige Lösung derselben, mit Kali übersättigt, entwickelt

stark ammoniakalisch riechende, sehr brennbare Dämpfe von reinem Aethylamin. Für diesen Versuch muß man, wenn man sogleich chemisch reines Aethylamin erhalten will, auch absolut reines Nitroäthan anwenden. Nimmt man das von 108 bis 114° siedende Product, so bildet sich in Folge des Gehalts an Aethylnitrit eine kleine Menge Ammoniak, das man durch Behandeln des Chlorhydrats mit Alkohol entdeckt; bei Anwendung des reinen Nitroäthans entsteht indeß *keine Spur* Ammoniak.

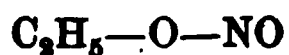
Das Platinsalz wurde in schönen goldgelben perlmutterglänzenden Blättchen erhalten, die ohne weitere Reinigung analysirt wurden, und welche vollkommen den Habitus des Aethylaminplatinchlorids besaßen. Die Analyse ergab :

0,2130 Grm. gaben 0,0829 Platin.

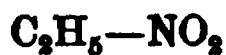
0,3637 Grm. gaben 0,1318 CO₂ und 0,1120 H₂O.

	Berechnet		Gefunden
C ₄	48	9,55	9,87
H ₁₆	16	3,18	3,41
Pt	197,4	39,29	38,92
Cl ₆	213	42,39	—
N ₂	28	5,59	—
	502,4	100,00.	

Diese Reaction beweist, daß das Nitroäthan in seiner Constitution den aromatischen Nitroverbindungen entspricht, und seine Isomerie mit dem Salpetrigäther muß demnach durch die schon oben gebrauchten Formeln ausgedrückt werden :



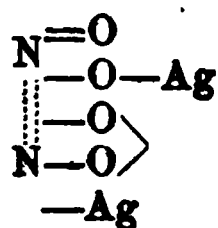
Aethylnitrit (Siedep. 16°)



Nitroäthan (Siedep. 111 bis 113°).

In Bezug auf die Constitution des Nitroäthans wie der Nitroverbindungen überhaupt bleibt noch die Frage, ob in ihnen der Stickstoff drei- oder fünfwerthig anzunehmen ist; ich lasse diese Frage, als zur Zeit noch nicht spruchreif, unerörtert.

Aus der Bildung des Nitroäthans einen Schluss auf die Constitution des salpetrigsauren Silbers ziehen zu wollen ist nicht wohl möglich, da sich, wie ich gezeigt habe; beide isomere Aethyl-derivate gleichzeitig bilden; man könnte vielleicht vermuthen, daß im Molecul des Silbernitrits mehrere Gruppen NO_2Ag mit einander verbunden wären, von denen die eine die Structur $\text{O}_2\text{N}-$, die andere $\text{ON}-\text{O}-$ besäße; eine Vorstellung, die, unter Annahme von 5-werthigem Stickstoff wenigstens, nicht unmöglich ist und die z. B. durch folgende Formel ausgedrückt werden könnte:



Doch halte ich dieselbe keineswegs, namentlich da wir nichts über die Moleculargröße des Salzes wissen, für irgendwie bewiesen und führe sie nur an, um darauf hinzuweisen, daß die gleichzeitige Bildung beider Isomeren erklärbar ist, ohne intramoleculare Umlagerung anzunehmen, welche die That-sachen umschreibt, anstatt sie zu erklären. Auch gewinnt eine solche Annahme jedenfalls dadurch nicht gerade an Wahrscheinlichkeit, daß, wie nachher ausgeführt werden wird, aus Jodmethyl und Silbernitrit *nur* Nitromethan, dagegen kein Methylnitrit entsteht.

6) *Einwirkung der Alkalien auf Nitroäthan.*

In Kalilauge löst sich das Nitroäthan unter freiwilliger Erwärmung auf; dasselbe ist hier nicht mechanisch gelöst, denn obwohl es mit Wasserdämpfen äußerst flüchtig ist, läßt es sich durch Kochen der mit Wasser verdünnten Lösung nicht entfernen. Uebersättigt man indessen mit verdünnter Schwefelsäure, so wird das Oel mit unveränderten Eigenschaften wieder abgeschieden.

Da der gewöhnliche Salpetrigäther durch Erhitzen mit Alkalien in salpetrige Säure und Alkohol zerfällt, so schien mir die Anstellung des entsprechenden Versuches mit Nitroäthan von Interesse, und ich erhitzte daher die Lösung desselben in starker wässriger Kalilauge einige Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf 100°. Die Verbindung wird hierbei völlig zersetzt, allein nicht in glatter Weise. Es bilden sich reichliche Mengen von Ammoniak, während die alkalische Lösung *salpetrige Säure* enthielt, die durch Destillation mit verdünnter Schwefelsäure frei gemacht und an dem bräunlichen Dampfe, dem Geruche sowie den Reactionen mit Eisenvitriol, Jodkalium und Kaliumpermanganatlösung leicht erkannt wurde. Gleichzeitig entstehen geringe Mengen eines pfeffermünzartig riechenden Oels; ob Alkohol gebildet wird, konnte ich nicht mit voller Sicherheit nachweisen, da ich denselben auf keine Weise ganz von dem ebenfalls in Wasser ziemlich löslichen und mit Wasserdämpfen leicht flüchtigen Oele trennen konnte.

7) *Metallderivate des Nitroäthans.*

Die Nitroverbindungen der Fettreihe unterscheiden sich in Bezug auf ihre Constitution in einem Punkte wesentlich von denen der aromatischen Reihe: sie enthalten Wasserstoff und die Nitrogruppe an demselben Kohlenstoffatome, während eine derartige Nähe von H und NO₂ bei den aromatischen Verbindungen naturgemäfs unmöglich ist; demgemäfs ist selbst in den höchst nitrirten aromatischen Kohlenwasserstoffen kein Wasserstoffatom durch Metalle vertretbar, wie etwa im Nitroform oder der Knallsäure. In der Fettreihe genügt dagegen bereits der Eintritt einer Nitrogruppe, um einem Kohlenwasserstoff das Verhalten einer schwachen einbasischen Säure beizulegen.

Wie schon mitgetheilt löst sich das Nitroäthan in Kalilauge auf und wird durch Säuren unverändert wieder abge-

schieden. Die aus der alkalischen Lösung abgeschiedene Substanz stimmt im Siedepunkt, der bei 112° gefunden wurde, und allen Eigenschaften völlig mit der ursprünglichen Substanz überein. Auch Ammoniak löst die Substanz, allein, wie es scheint, unter tieferer Zersetzung. Es ist indessen außerordentlich leicht, die Metallderivate des Nitroäthans rein darzustellen, und zwar kann dies auf zweierlei Art geschehen: entweder man behandelt das mit trockenem Benzol verdünnte Nitroäthan mit Natriumscheiben, welche sich unter stürmischer Gasentwicklung in ein weißes Pulver verwandeln, das man nur mit Aether auszuwaschen braucht, um es völlig rein zu erhalten; oder man versetzt das Nitroäthan mit alkoholischer Natronlauge, wobei es sogleich unter Erwärmung zu einer weißen Salzmasse erstarrt, welche auf dem Filter mit absolutem Alkohol ausgewaschen und im Wasserbade getrocknet wird. Die letztere Darstellungsmethode erlaubt, das Natriumnitroäthan ohne die mindeste Schwierigkeit und in jeder Menge darzustellen und ist gleichzeitig eine empfindliche Reaction auf das Nitroäthan, da die Natriumverbindung in kaltem Alkohol nur wenig löslich ist und das Nitroäthan daher selbst in sehr kleinen Mengen noch mit alkoholischer Natronlauge einen Niederschlag giebt. Das Natron darf nicht durch Kali ersetzt werden, selbst concentrirte alkoholische Kalilauge giebt mit Nitroäthan keinen Niederschlag, eben so wenig alkoholisches Ammoniak.

Die Zusammensetzung des im Wasserbade und schließlich über Schwefelsäure getrockneten Niederschlages entspricht der Formel $C_2H_4NaNO_2$; es ist also ein Wasserstoffatom des Nitroäthans durch Natrium ersetzt:

0,3996 Grm. Substanz gaben mit HCl eingedampft und schwach
geglüht 0,2411 NaCl.

0,0922 Grm. gaben 0,0547 NaCl.

0,1348 Grm. gaben 0,0813 NaCl.

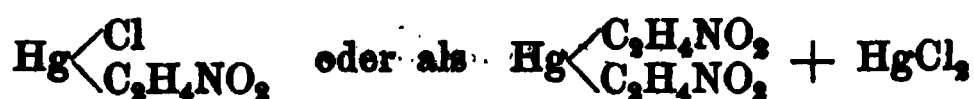
	Berechnet		Gefunden		
			I.	II.	III.
C ₂ H ₄ NO ₂	74	76,29	—	—	—
Na	23	23,71	23,72	23,42	23,66
	97	100,00.			

Analyse I. und II. wurden mit der mittelst *Natrium*, III. mit der mittelst alkoholischer Natronlauge dargestellten Substanz ausgeführt.

Das Salz bildet ein weißes, leichtes, anscheinend amorphes Pulver, welches beim Erhitzen wie Schiefsbaumwolle verpufft. Es explodirt indessen erst in ziemlich hoher Temperatur. Erhitzt man es in einem engen Reagensrohr in der Flamme, so zersetzt es sich mit einem pistolenschufsartigen Knall. Für sich längere Zeit aufbewahrt zersetzt es sich allmählig unter Bräunung, doch läßt es sich immerhin wochenlang unzersetzt erhalten. In Wasser ist das Salz außerordentlich leicht löslich und an feuchter Luft zerfließt es rasch. Säuren scheiden aus der Lösung Nitroäthan ab. In Alkohol *) ist das Salz, wie erwähnt, sehr schwer löslich, in vielem Alkohol löst es sich auf und scheidet sich beim Verdunsten über Schwefelsäure in Aggregaten von wenig charakteristischer Form ab, die an der Luft alsbald zerfließen.

*) Die Schwerlöslichkeit der Natriumsalze der nitrirten Kohlenwasserstoffe, welche bewirkt, daß dieselben mit alkoholischer Natronlauge sofort erstarren, ist für die Darstellung dieser Körper sehr verwerthbar; denn beim Rectificiren der aus $AgNO_3$ und Jodtönen erhaltenen Nitrokörper erhält man stets Mittelfractionen, die aus Gemengen des Nitrokörpers mit dem isomeren Salpetrigsäureäther oder auch etwas unzersetztem Jodür bestehen. Aus diesen Mittelfractionen kann man natürlich, da sie durch das Rectificiren schon sehr klein gemacht sind, den Nitrokörper nicht durch Destillation rein darstellen. Dieselben sind aber keineswegs verloren, sondern man kann das gesuchte Product aus ihnen leicht durch Fällung mit alkoholischer Natronlauge gewinnen, wobei die Nebenproducte in die alkoholische Lösung übergehen, während die Nitroverbindung als in Alkohol schwerlösliche Natriumverbindung ohne Weiteres rein erhalten wird.

Die wässerige Lösung des Natriumnitroäthans wird durch Chlorbaryum und essigsäures Blei nicht gefällt. Salpetersaures Quecksilberoxydul erzeugt einen milchfarbig grauen, salpetersaures Silber einen weissen käsigen Niederschlag, der aber schon nach wenigen Momenten dunkelbraun und alsbald durch Silberabscheidung völlig schwarz wird, so dass wir von der Analyse absehen mussten. Kupfervitriol erzeugt eine tief grüne, Eisenchlorid eine blutrothe Lösung. Ein ausserordentlich schönes und beständiges Doppelsalz wird mit Quecksilberchlorid erhalten. Setzt man Sublimatlösung zu einer concentrirten wässerigen Lösung von Natriumnitroäthan, so trübt sich die Flüssigkeit und erstarrt nach einigen Augenblicken zu einem aus weissen Nadeln bestehenden Krystallbrei, welcher mit kaltem Wasser, worin die Krystalle nur wenig löslich sind, ausgewaschen wird. Diese Substanz besitzt die Formel $\text{HgClC}_2\text{H}_4\text{NO}_2$, und ist daher entweder als :



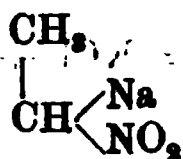
aufzufassen.

0,2833 Grm. Substanz gaben 0,2129 HgS, 0,1182 AgCl und 0,0075 Ag.

	Berechnet		Gefunden
$\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2$	74	23,91	—
Hg	200	64,62	64,77
Cl	35,5	11,47	11,18
	309,5	100,00	

In vielem Wasser löst sich die Verbindung und die Lösung scheidet auf Zusatz von Säuren Nitroäthan ab.

Was die Constitution des Natriumnitroäthans betrifft, so unterliegt es keinem Zweifel, dass die Nitrogruppe und das Natriumatom sich an demselben Kohlenstoffatom befinden, wie die Formel :



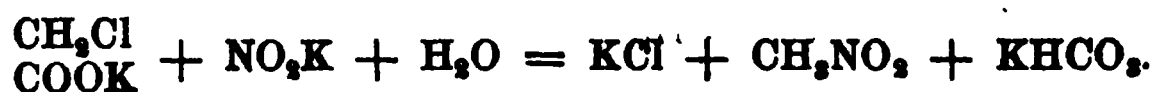
ausdrückt. Diese Ansicht soll nachher durch das Verhalten der gebromten Derivate noch direct bewiesen werden.

Die Darstellung eines *Azoäthans* aus Nitroäthan ist mir bisher nicht gelungen. Als ich eine Lösung von Nitroäthan in Kalilauge mit der erforderlichen Menge Natriumamalgam behandelte, wurde auffallenderweise, nachdem das Amalgam zergangen war, durch Säure *unverändertes* Nitroäthan abgeschieden; ich will indessen bemerken, daß sich beim Ansäuern ein äußerst stechender, zu Thränen reizender Geruch bemerklich machte, den ich schon öfter beim Arbeiten mit Nitroäthan beobachtet habe, über dessen Ursache ich indessen bisher im Unklaren bin. Auch in alkoholischer Lösung liefs sich Nitroäthan durch Natriumamalgam nicht in *Azoäthan* umwandeln.

Mit Schwefelkalium liefert Nitroäthan ein mercaptanartig riechendes Oel.

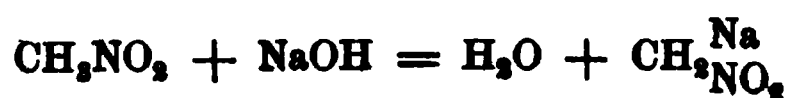
8) Nitromethan

Unmittelbar nachdem ich die ersten Mittheilungen über das Nitroäthan und das nachher zu beschreibende Nitropentan veröffentlicht hatte, habe ich auch das *nitrirte Grubengas* durch Einwirkung von Jodmethyl auf salpetrigsaures Silber dargestellt; doch habe ich diesen Körper nur wenig untersucht, denn wenige Wochen nach dem Erscheinen jener ersten Mittheilungen erfuhr ich durch eine mir seitens des Herrn Kolbe freundlichst übersandte Zuschrift, daß dieser das dem Nitroäthan homologe Nitromethan (er bezeichnet es als Nitrocarbol) ebenfalls und unabhängig von meinen Arbeiten erhalten habe, und zwar durch Einwirkung von Kaliumnitrit auf chloressigsaures Kali in concentrirter siedender wässeriger Lösung nach der Gleichung :



Ich habe mich daher darauf beschränkt, die Reaction zwischen Silbernitrit und Jodmethyl, die ich ohne Kenntniss von den Arbeiten Kolbe's zu haben bereits ausgeführt hatte, festzustellen, das Nitromethan durch die Analyse seines Natriumsalzes als solches zu charakterisiren, und endlich durch Vergleichung des nach Kolbe's und nach meiner Methode bereiteten Productes die Identität beider festzustellen.

Salpetrigsaures Silber wirkt auf *Jodmethyl* mit, noch gröfserer Heftigkeit ein, als auf *Jodäthyl*, und das so entstehende Nitromethan ist ein in Wasser untersinkendes, eigenthümlich riechendes Oel, welches bei circa 99° siedet und sich dem Nitroäthan sehr ähnlich verhält. Kolbe giebt den Siedepunkt des Nitromethans zu 101° an; auch ich habe für das nach seiner Methode bereitete Product den Siedepunkt ganz constant bei 101° gefunden, und halte seine Angabe für die richtigere, da das von mir dargestellte Nitromethan noch nicht ganz constant siedete. Bei der *absoluten* Uebereinstimmung der nachher zu beschreibenden sehr charakteristischen Reactionen ist an der Identität durchaus nicht zu zweifeln. Es zeigt ebenfalls das Verhalten einer schwachen Säure; mit alkoholischer Natronlauge erstarrt es unter Erwärmung zu einem aus feinen durchsichtigen Nadeln bestehenden Krystallbrei. Die Natriumverbindung hat die Formel CH_2NaNO_2 , doch enthält dieselbe frisch bereitet 1 Mol. Krystallalkohol; bei wiederholten Darstellungen dieses Körpers (durch Fällen von Nitromethan mit alkoholischer Natronlauge) fiel es mir nämlich auf, dafs die Ausbeute jedesmal gröfser war, als die durch die nachstehende Bildungsgleichung angedeutete :



und dies legte die Vermuthung nahe, dafs sich hierbei zunächst eine Alkoholverbindung $\text{CH}_2\overset{\text{Na}}{\text{NO}_2} + \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ bilde, die

erst bei längerem Liegen über Schwefelsäure in die alkoholfreie Verbindung $\text{CH}_2\overset{\text{Na}}{\text{NO}_2}$ übergehe.

Diese Vermuthung wurde denn auch durch den Versuch bestätigt. Analysen, die mit nur kurze Zeit über Schwefelsäure getrockneter Substanz angestellt wurden, führten zwar nicht genau, doch annähernd zu der Formel der obigen Alkoholverbindung; eine weitere Bestätigung der Annahme von Krystallalkohol in der ursprünglich durch Fällung erhaltenen Substanz liefert die Einwirkung von Chloracetyl auf dieselbe, wobei ein unverkennbarer Geruch nach Essigäther auftritt. Ich muß übrigens bemerken, daß dies der einzige bisher von mir beobachtete Fall einer Alkoholbindung durch die Natriumverbindung eines nitrirten Kohlenwasserstoffes ist, und daß ich weder beim Natriumnitroäthan noch den Natriumverbindungen der nachher zu beschreibenden isomeren Nitropropane eine ähnliche Erscheinung beobachtet habe.

Die Analyse der durch längeres Liegen über Schwefelsäure von Krystallalkohol befreiten Verbindung ergab :

0,1219 Grm. Substanz gaben 0,0862 NaCl.

	Berechnet.		Gefunden
CH_2NO_2	60	72,29	—
Na	23	27,71	27,72
	83	100,00.	

Das Natriumnitromethan gleicht der Aethanverbindung, ist aber weit weniger beständig. Für sich aufbewahrt bräunt es sich viel eher, als Natriumnitroäthan; an der Luft zersetzt es sich, rasch beim Erwärmen, aber weniger heftig als die Aethanverbindung, auch ist es weniger hygroskopisch als diese; seine *concentrirte* wässrige Lösung zersetzt sich *nach einigen Minuten plötzlich von selbst* unter starker *spontaner* Erhitzung. Concentrirte Schwefelsäure zersetzt es unter hef-

tiger Reaction, die sich einmal (bei grösseren Mengen) zur Entflammung und Explosion steigerte.

In Wasser gelöst giebt das Natriumnitromethan mit *Metallsalzen* sehr charakteristische Fällungen: Bleiacetat giebt einen weissen, Quecksilberchlorid einen hellgelben, salpetersaures Quecksilberoxydul einen schwarzflockigen Niederschlag, salpetersaures Silber eine gelbe, fast momentan sich schwärzende Fällung, Eisenchlorid einen dunkelbraunrothen, Kupfervitriol einen schönen blattgrünen Niederschlag. Bis in die kleinsten Details genau dieselben Reactionen giebt die Natriumverbindung des nach Kolbe's Verfahren bereiteten Nitromethans.

Wird Nitromethan mit alkoholischem *Kalk* versetzt, so geräth die Mischung ins Sieden und scheidet eine schwarzbraune Masse ab.

Die Einwirkung von Jodmethyl auf salpetrigsaures Silber verläuft übrigens insofern anders, als die von Jodäthyl, als hier nicht eine gewisse Menge Jodmethyl unzersetzt bleibt, sondern das Product ohne Weiteres fast völlig jodfrei ist; auch die Bildung von gewöhnlichem Methylnitrit (Siedepunkt -12°) haben wir in diesem Falle nicht beobachtet, vielmehr war die Ausbeute an Rohproduct, von welchem kein Tropfen unter 80° überging, fast 90 pC. der theoretischen.

Unter den Metallderivaten des Nitromethans beansprucht die Quecksilberoxydverbindung, welche man durch Fällen der Natriumverbindung mit Sublimatlösung als gelbes Pulver erhält, wegen ihrer ungeheuer *explosiven* Eigenschaften ein gewisses Interesse, so dafs leider bei der Entdeckung derselben ein Unfall zu beklagen war *). Im feuchten Zustande ist dieselbe gefahrlos zu behandeln, sie kann sogar ohne Veränderung mit Wasser gekocht werden; trocken explodirt sie aber schon

*) Vgl. V. Meyer und A. Rilliet, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 5, 1030.

beim Umrühren mit einem Glasstabe mit fürchterlicher Gewalt. Um die Explosivität derselben etwas näher kennen zu lernen stellte ich einen vergleichenden Versuch mit pikrinsaurem Kali an. Eine Quantität von nach der Schätzung circa zwei Milligrammen Kaliumpikrat, auf einem Platindeckel mit der Flamme erhitzt, zersetzte sich unter einem zischenden Geräusch; die nämliche Menge Quecksilbernitromethan, in gleicher Weise erhitzt, erzeugte einen Knall wie ein Pistolenschuss, während der Platindeckel von dem Dreieck, auf dem er lag, etwa einen Meter hoch in die Luft geschleudert wurde. Die Explosivität dieser Verbindung, welche an und für sich nicht überraschen würde, gewinnt etwas Auffallendes, weil das Quecksilbernitroäthan durchaus nicht explosiv ist; der Grund dieser Verschiedenheit beruht wahrscheinlich in der Zusammensetzung; denn während die (krystallisirende) Aethylverbindung die Formel $\text{Hg} \begin{array}{c} -\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2 \\ -\text{Cl} \end{array}$ hat, also ein Doppelsalz ist bei welchem das Quecksilberchlorid gewissermaßen als Verdünnungsmittel wirkt, ist die pulverige amorphe Methylverbindung vermuthlich nach der Formel $\text{Hg}(\text{CH}_2\text{NO}_2)_2$ zusammengesetzt; eine Analyse derselben habe ich indess nicht ausgeführt.

9) Normales Nitropropan.

Normales Jodpropyl (dasselbe entstammte der vortrefflichen C. A. F. Kahlbaum'schen Fabrik für Alkoholpräparate) zu trockenem salpetrigsaurem Silber (etwas mehr als die theoretische Menge) gegossen, wirkt auf dasselbe unter lebhafter Erwärmung ein. Ich fand es zweckmässig, das fein gepulverte Silbernitrit mit seinem gleichen Volumen Sand zu mengen, da hierdurch das Zusammenballen zu grossen Stücken, welches sonst leicht eintritt, erschwert wird.

Zur Vollendung der Reaction wurde noch einige Zeit im Wasserbade am aufgerichteten Kühler erwärmt, das Reactionproduct im Oelbade abdestillirt, mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und rectificirt. Hierbei zeigt sich das beim Nitroäthan Beobachtete wieder bestätigt, nämlich die gleichzeitige Bildung von Salpetrigsäurepropyläther neben dem als Hauptproduct auftretenden Nitrokörper. Das Product beginnt bei circa 50 bis 60° zu sieden (bei dieser Temperatur geht ein leichtes, genau wie Salpetrigsäureäthyläther riechendes Oel über, das unzweifelhaft Salpetrigsäurepropyläther ist und das ich nicht näher untersuchte); das Thermometer steigt nun stetig und rasch über 100° und das nunmehr Uebergehende, bei weitem die grösste Menge des Ganzen, destillirt nach ein Paar Rectificationen zwischen wenigen Graden. Die so erhaltene Substanz ist normales Nitropropan:



Das Nitropropan lässt sich eben so wie das hernach zu beschreibende Pseudonitropropan nicht so leicht von ganz constantem Siedepunkte erhalten, wie das Nitroäthan. In meinen vorläufigen Publicationen habe ich die Siedepunkte der beiden Nitropropane zu 122 bis 127° und zu 112 bis 117° angegeben; ich habe seither die Verbindungen von neuem rectificirt und bin dazu gelangt, dieselben schärfer, nämlich bis zu Temperaturintervallen von 2 und 3° zu bestimmen.

Die Analyse des normalen Nitropropans ergab:

0,1940 Grm. gaben 0,2830 CO₂ und 0,1436 H₂O.

	Berechnet		Gefunden
C ₃	86	40,4	89,74
H ₇	17	7,8	8,22
NO ₂	46	51,8	—
	89	100,0	

Das normale Nitropropan bildet ein farbloses durchsichtiges, leicht bewegliches Oel, welches mit Wasser nicht misch-

bar und nur so wenig schwerer als dieses ist, daß die Tropfen desselben, in Wasser gebracht, erst nach längerem Hin- und Herschwenken zu Boden sinken. Der Siedepunkt liegt bei 125 bis 127° C., also circa 14° höher als der des Nitroäthans (111 bis 113°).

In seinem Verhalten gleicht es dem Nitroäthan außerordentlich; sein Geruch ist ätherartig, doch von dem des Nitroäthans deutlich zu unterscheiden. In wässriger Kalilauge löst es sich, wie Nitroäthan, unter Erwärmung; mit alkoholischer Natronlauge versetzt erstarrt das Nitropropan desgleichen augenblicklich unter Erwärmung zu einer weißen Salzmasse, mit alkoholischer Kalilauge erwärmt es sich, giebt indessen, wie Nitroäthan und -methan, keinen Niederschlag.

Die Natriumverbindung, mit Alkohol ausgewaschen und über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet, bildet ein weißes Pulver, das beim Erhitzen wie die Aethanverbindung verpufft. Ihre Zusammensetzung ist, wie zu erwarten war,

$$\text{C}_3\text{H}_5\text{NO}_2\text{Na}$$

0,1602 Grm. gaben 0,0835 NaCl.			
	Berechnet		Gefunden
$\text{C}_3\text{H}_5\text{NO}_2$	88	79,2	
Na	23	20,8	20,4
	111	100,0	

Die Natriumverbindung in Wasser gelöst giebt wie die entsprechenden Verbindungen des Aethans und Methans sehr charakteristische Fällungen mit schweren Metallsalzen; Silbernitrat erzeugt einen weißen, allmählig hellbraun werdenden, Quecksilberchlorid einen weißen krystallinischen, salpetersaures Quecksilberoxydul einen schwarzflockigen, Bleizucker einen weißen Niederschlag; Chlorbaryum giebt keine Reaction, Eisenchlorid eine tief blutrothe, Kupfervitriol eine schön grüne Lösung.

Diese Reactionen erlauben, ganz abgesehen von dem verschiedenen Siedepunkt, das Nitropropan scharf sowohl vom Nitromethan als Nitroäthan zu unterscheiden.

10) Pseudonitropropan.

Nach den Angaben von Linnemann, nach welchen die normalen Radicale der Fettreihe so leicht in isomere übergehen, welche methylreicher sind, schien es nicht unmöglich, daß das im vorigen Abschnitte beschriebene Nitropropan, das aus normalem Jodpropyl dargestellt war, kein normales sei, sondern daß sich dasselbe im Entstehungszustande (ähnlich den Butylacetaten nach Linnemann) in das dem Pseudopropylalkohol entsprechende Isomere :



umgewandelt habe. Der einfachste Weg zur Untersuchung dieser Frage bestand in der Darstellung des Pseudonitropropans aus Pseudopropyljodür und salpetrigsaurem Silber. Der Versuch zeigte, daß hierbei ein durchaus verschiedenes, niedriger siedendes Isomeres erhalten wird. Es ist demnach die vorhin beschriebene Verbindung normales, die jetzt zu beschreibende Pseudonitropropan, und es finden bei der Bildung dieses Körpers durchaus keine Umlagerungen statt.

Die Einwirkung des Pseudopropyljodürs auf salpetrigsaures Silber ist schon einmal untersucht worden. Im Jahre 1869 liefs Herr Silva, mit einer Untersuchung über Pseudopropylverbindungen beschäftigt, beide Körper auf einander einwirken, in der Absicht, den Salpetrigsäureisopropyläther darzustellen, und beschreibt denselben als ein leichtes, auf Wasser schwimmendes, salpetrig riechendes Oel vom Siedepunkt 45° C. Nach meinen Erfahrungen über die Natur dieser Reaction konnte ich über den Grund dieser seltsamen Angaben nicht in Zweifel sein; wie beim Aethan, Propan (und Pentan) bildet sich auch hier eine gewisse Menge des Salpetrigsäureäthers,

welcher sehr wohl bei 45° C. sieden mag; der bei der Reaction gebildete Nitrokörper aber, welcher natürlich weit über 100° sieden muß, wurde von Herrn Silva übersehen, da er offenbar nicht vermuthete, daß das im Kolben befindliche Jodsilber nach beendigter Destillation im Wasserbade noch eine organische Substanz enthalte.

Jodpseudopropyl und salpetrigsaures Silber wirken unter Erwärmung auf einander ein (das Silbersalz wurde auch hier mit Sand gemengt). Zur Beendigung der Reaction wurde noch einige Zeit im Wasserbade am aufwärts gerichteten Kühler erwärmt und sodann im Wasserbade destillirt; hierbei ging ein leichtes Oel über, welches im Wesentlichen die von Silva angegebenen Eigenschaften besaß. Als im Wasserbade nichts mehr überging, wurde die Destillation im Oelbade fortgesetzt, wobei ein von dem ersten Product völlig verschiedenes Oel überdestillirte. Das so erhaltene Product, mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und rectificirt, bildet ein farbloses wasserhelles Liquidum, welches bei 115 bis 118° C. siedet. Dasselbe besitzt die größte Aehnlichkeit mit dem normalen Nitropropan, von welchem es sich indessen durch den um 10° niedriger liegenden Siedepunkt unterscheidet, ist wie dieses nur wenig schwerer als Wasser, und ergab bei der Verbrennung die nämlichen wie die beim normalen Nitropropan gefundenen Zahlen.

0,2279 Grm. Substanz gaben 0,3337 CO₂ und 0,1689 H₂O.

	Berechnet		Gefunden
C ₃	36	40,4	39,92
H ₇	7	7,8	8,20
NO ₂	46	51,8	—
	89	100,0.	

Mit alkoholischer Natronlauge versetzt erstarrt dasselbe ebenfalls zu einer weissen Masse, welche mit Alkohol ge-

waschen und über Schwefelsäure getrocknet bei der Analyse das für die Formel $C_3H_7NaNO_2$ berechnete Resultat ergab.

0,1665 Grm. Substanz gaben 0,0882 NaCl.

0,0267 Grm. gaben 0,0135 NaCl.

	Berechnet		Gefunden	
$C_3H_7NO_2$	88	79,2	—	
Na	23	20,8	19,6	21,2
	111	100,0		

Von der isomeren Natriumverbindung des normalen Nitropropans unterscheidet es sich durch seine grössere Löslichkeit in Alkohol und namentlich im Wasser, welche bewirkt, dass dasselbe an der Luft sehr leicht zerfließt. Im Uebrigen gleicht es derselben, indem es beim Erhitzen wie diese verpufft und in Wasser gelöst mit den schweren Metallsalzen folgende Reactionen giebt :

$AgNO_3$ giebt einen hellgelben, sich sehr schnell schwärzenden Niederschlag, Fe_2Cl_6 eine blutrothe, $CuSO_4$ eine grüngefärbte Lösung, Quecksilberchlorid giebt einen weissen krystallinischen, salpetersaures Quecksilberoxydul einen schwarzflockigen Niederschlag. Bleizucker und Chlorbaryum geben keinen Niederschlag. Als charakteristischer Unterschied der isomeren Nitropropane ist daher anzuführen, dass die Natriumverbindung des normalen durch Bleizucker gefällt, die des Pseudo- durch dasselbe Reagens nicht gefällt wird. Dieser Unterschied tritt aber nur bei den frisch bereiteten Natriumverbindungen hervor; denn das Natriumpseudonitropropan ist so zersetzbar, dass es selbst in verschlossenen Gefässen nach einiger Zeit theilweise in kohlensaures Natron übergeht und dann natürlich mit Bleizucker ebenfalls einen weissen Niederschlag (von Bleicarbonat) giebt. Mit alkoholischer Kalilauge giebt das Pseudonitropropan wie die übrigen Nitroverbindungen keinen Niederschlag, erwärmt sich aber damit lebhaft.

Die vier vorstehend beschriebenen Nitrokohlenwasserstoffe, das Nitroäthan, -Methan, -Propan und -Pseudopropan besitzen das Gemeinsame, daß sie durch alkoholische Natronlauge gefällt werden, während das nachher zu beschreibende Nitropentan keinerlei Metallverbindungen giebt. Die mit den Natriumverbindungen erhaltenen Niederschläge sind so charakteristisch, daß sie als sicherste Merkmale der einzelnen Nitrokörper zu betrachten sind. Ich stelle dieselben daher im Folgenden übersichtlich zusammen :

	Quecksilberchlorid	Salpetersaures Quecksilberoxydul	Eisenchlorid	Chlorbaryum	Kupfervitriol	Bleizucker	Salpetersaures Silber
Natriumnitromethan	Hellgelber Niederschlag (explosiv)	Schwarzflockiger Niederschlag	Dunkelbraunrother Niederschlag	Kein Niederschlag	Blattgrüner Niederschlag	Weißer Niederschlag	Gelbe Fällung, fast momentan sich schwärzend
Natriumnitroäthan	Weißer krystallinischer Niederschlag	Milchfarbig grauer Niederschlag	Blutrothe Lösung	Kein Niederschlag	Tiefgrüne Lösung	Kein Niederschlag	Weißer Niederschlag, bald sich bräunend
Natriumnitropropan (Normal)	Weißer krystallinischer Niederschlag	Schwarzflockiger Niederschlag	Blutrothe Lösung	Kein Niederschlag	Tiefgrüne Lösung	Weißer Niederschlag	Weißer Niederschlag, allmählich sich bräunend
Natriumnitropropan (Pseudo)	Weißer krystallinischer Niederschlag	Schwarzflockiger Niederschlag	Blutrothe Lösung	Kein Niederschlag	Tiefgrüne Lösung	Kein Niederschlag	Hellgelber Niederschlag, schnell sich schwärzend

11) Nitropentan.

Trockenes salpetrigsaures Silber wurde mit der äquivalenten Menge Jodamyl übergossen; die Reaction, welche unter lebhafter Erwärmung von selbst eintritt, wurde durch längeres Kochen am aufsteigenden Kühler im Oelbade beendigt; während der Reaction entweicht etwas Stickoxyd. Der Inhalt des Kolbens wurde abdestillirt, und ich erhielt so ein leichtes, auf Wasser schwimmendes Oel, das den Geruch der Amylverbindungen besaß. Die Ausbeute an Rohproduct betrug 96 pC. der theoretischen Menge, wenn man voraussetzt, daß die Reaction nach der gewöhnlichen Gleichung verlaufen war. Während das Nitroäthan ohne die mindesten Schwierigkeiten völlig constant, die beiden Nitropropane nach mehreren Rectificationen zwischen wenigen Graden siedend erhalten werden, ist die Reindarstellung des Nitropentans eine geradezu trostlose Arbeit; obwohl der Salpetrigsäureamyläther, von welchem hierbei auch eine gewisse Menge entsteht, bei 95° , das Nitropentan circa 60° höher siedet, steigt das Thermometer stetig und langsam, selbst bei tagelang fortgesetzter fractionirter Destillation, und erst nach etwa 80 Destillationen, bei denen ich von Herrn Dr. Stüber mit unermüdlicher Ausdauer unterstützt wurde, wurde bei weitem die größte Fraction bei 150 bis 160° erhalten. Dabei verschwanden indessen die Mittelfractionen keineswegs und selbst über 160° ging eine nicht ganz unbeträchtliche Menge über. Von ganz constantem Siedepunkt konnte die Substanz überhaupt nicht erhalten werden. Diefes Verhalten macht es sehr wahrscheinlich, daß sich bei der Einwirkung das Alkoholradical isomerisirt, wie dies Linnemann bei der Einwirkung der Jodüre auf Silberacetat beobachtet hat, und daß ein Gemenge isomerer Nitropentane vorlag. Daß eine Umlagerung stattgefunden scheint auch daraus hervorzugehen, daß das erhaltene Nitropentan keinerlei Metall-

derivate zu bilden im Stande ist, überhaupt in Alkalien unlöslich ist; hiernach scheint es, als sei es eine tertiäre Verbindung und enthalte die Gruppe $C(NO_2)$ in Verbindung mit drei Kohlenstoffatomen (also keinen Wasserstoff mit der Nitrogruppe an demselben Kohlenstoffatom), obwohl doch das angewandte Jodamyl primäres war.

Das Nitropentan wurde aus der Fraction 150 bis 160° durch Rectification (über Silbernitrit zur Entfernung einer Spur Jodamyl), Waschen mit verdünnter Natronlauge und nochmalige Fractionirung erhalten; es bildet ein farbloses, nach Amylverbindungen riechendes Oel, das auf Wasser schwimmt. Den Siedepunkt kann ich, wie aus dem oben Gesagten ersichtlich, nicht scharf angeben; Fractionen vom Siedepunkt 148 bis 153 und 156 bis 160 ergaben Zahlen, die ziemlich gut zu der Formel $C_5H_{11}NO_2$ passen.

I. (Fraction 156 bis 160° .) 0,2664 Grm. gaben 0,5040 CO_2 und 0,2311 H_2O .

II. (Die nämliche Fraction.) 0,1359 Grm. gaben 0,2579 CO_2 und 0,1184 H_2O .

III. (Fraction 148 bis 153° .) 0,1714 Grm. gaben 0,3201 CO_2 und 0,1494 H_2O .

IV. (Dieselbe Fraction.) 0,2169 Grm. gaben 20,5 CC. feuchten Stickstoff bei $13^\circ C$. und 752 MM. Druck.

V. (Neu dargestellte Fraction 148 bis 153° .) 0,2023 Grm. gaben 20,8 CC. feuchten Stickstoff bei $10,9^\circ C$. und 741,3 MM. Druck.

	Berechnet		Gefunden				
			I.	II.	III.	IV.	V.
C ₅	60	51,28	51,59	51,75	50,93	—	—
H ₁₁	11	9,40	9,63	9,68	9,68	—	—
N	14	11,96	—	—	—	11,05	11,95
O ₂	32	27,36	—	—	—	—	—
	117	100,00.					

Eisen und Essigsäure wirken auf die Verbindung beim gelinden Erwärmen heftig ein und die mit Kali übersättigte

Flüssigkeit entwickelt den Geruch nach flüchtigen Ammoniakbasen.

Mit starker wässriger Kalilauge zwei Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf 100° C. erhitzt verschwand das Oel bis auf eine kleine Menge; diese bestand wahrscheinlich aus unangegriffener Substanz, insofern dieselbe bei der Probe mit Kalium einen beträchtlichen Stickstoffgehalt ergab. Die unbedeutende Oelschicht wurde abgehoben und die alkalische Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt; hierbei schied sich ein schweres hellgelbes Oel ab, das sich am Boden des Gefäßes ansammelt, sich in Alkalien löst und durch Säuren aus der Lösung wieder ausgefällt wird. Die angesäuerte Kalilösung, von dem schweren Oele abgehoben, schied aus Jodkaliumlösung Jod ab und entfärbte Kaliumpermanganatlösung, dieselbe scheint also salpetrige Säure zu enthalten.

In Bezug auf die specifischen Gewichte der bisher dargestellten Nitrokohlenwasserstoffe der Grubengasreihe möchte ich darauf aufmerksam machen, daß das schwerste das Nitromethan ist, hierauf folgt das Nitroäthan, während die specifischen Gewichte der Nitropropane das des Wassers nur um ein Minimum übersteigen, Nitropentan aber auf Wasser schwimmt. Die specifischen Gewichte nehmen also in umgekehrtem Sinne wie die Moleculargewichte ab.

Ich habe bis jetzt noch keine andere als die genannten Jodüre durch Silbernitrit in Nitroverbindungen umwandeln können. Mit Jodessigäther konnte ich keine glatte Reaction erzielen; Aethylenjodid wirkt in ätherischer Lösung lebhaft ein und liefert ein jod- und stickstoffhaltiges Oel, welches auch durch wiederholte Behandlung mit AgNO_3 seinen Jodgehalt nicht verringerte. Da dasselbe wohl ohne Zweifel

$C_2H_4\left\{\begin{smallmatrix} J \\ NO_2 \end{smallmatrix}\right.$ ist, sich aber schwer reinigen läßt, da es sich leicht unter Jodabscheidung zersetzt, so hoffte ich einen günstigeren Erfolg unter Anwendung von Chlorjodäthylen $C_2H_4\left\{\begin{smallmatrix} Cl \\ J \end{smallmatrix}\right.$ erwarten zu können; denn da $AgNO_3$ auf Chlorüre (wie Chloräthyläther u. s. w.) nicht einwirkt, so war hier die Bildung von $C_2H_4\left\{\begin{smallmatrix} Cl \\ NO_2 \end{smallmatrix}\right.$ zu erwarten. In der That wirkt Chlorjodäthylen (den Siedepunkt desselben fand ich bei 137 bis 138°) auf salpetrigsaures Silber ein und liefert ein stechend riechendes, Chlor, Jod und Stickstoff enthaltendes Oel, aus welchem, da es zwischen mehr als 100 Graden völlig inconstant siedete, keine reine Verbindung erhalten werden konnte. Die Untersuchung der Reaction zwischen Methylenjodid und salpetrigsaurem Silber ist noch nicht abgeschlossen.

Im Anschlusse an die Beschreibung der Einwirkung von Silbernitrit auf Jodüre möchte ich noch ein Paar Versuche, die ich mit anderen Silbersalzen angestellt habe, mittheilen. Es ist nun mehrfach nachgewiesen, daß bei der Einwirkung der Jodüre auf Silbersalze in manchen Fällen nicht die gewöhnlichen Aether, sondern neue isomere Verbindungen entstehen. (Vgl. Carbylamine.) Es schien daher von Interesse, die Einwirkung von Jodüren auf andere Silbersalze kennen zu lernen und aus diesem Grunde wurden einige Versuche in dieser Richtung begonnen.

12) Einwirkung von Jodäthyl auf salpetersaures Silber.

Gießt man Jodäthyl auf trockenes fein gepulvertes Silbernitrat, so findet lebhafte Erwärmung statt. Um die Reaction zu vollenden wurde die Mischung noch eine Stunde im zugeschmolzenen Rohre auf 110° erhitzt. Das vom Jodsilber durch Destillation getrennte Product wurde mit Chlörcalcium getrocknet und rectificirt. Nachdem etwas Jodäthyl über-

gegangen war destillirte das Product bis zum letzten Tropfen bei 83 bis 86° C.; auch alle andere Eigenschaften, der Geruch und namentlich die bei geringer Ueberhitzung der Dämpfe eintretende Explosion charakterisirte den Körper als *gewöhnliches salpetersaures Aethyl*.

13) Jodäthyl und Rhodansilber.

Diese beiden Verbindungen wirken, trocken gemengt, nicht merklich auf einander, wohl aber beim Kochen, noch besser beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 150 bis 200°. Es entstand in reichlicher Menge ein Oel, das nach der Rectification vom ersten bis letzten Tropfen bei 141 bis 142° überging, und das dem Rhodanäthyl in dem charakteristischen Geruch und allen Eigenschaften völlig glich. Aethylsenföl war nicht die kleinste Spur gebildet worden. Da die Lehrbücher für Rhodanäthyl den Siedepunkt 146° angeben, so wurde zur Vergleichung Rhodanäthyl nach der gewöhnlichen Methode (durch Destillation von äthylschwefelsaurem Kalk mit Rhodanammonium) bereitet. Dasselbe besaß den Siedepunkt 141 bis 142° und alle Eigenschaften des oben beschriebenen Körpers. Wasser kochte in demselben Apparate bei 99° C.

Da die Erwartung, auf diesem Wege Senföl zu erhalten, sich nicht erfüllte, so wurde versucht, durch Erhitzen von Rhodanäthyl in zugeschmolzenen Röhren Senföl zu erhalten, ähnlich wie Weith das Phenylcarbylamin durch Erhitzen in Benzonitril überführte. Rhodanäthyl wird aber, selbst weit über 250° erhitzt, nicht wesentlich verändert, oberhalb 300° findet Verkohlungs statt.

III. Derivate des Nitroäthans.

Ausgehend von den Metallderivaten des Nitroäthans und Methans habe ich vielfach versucht, Synthesen kohlenstoff-

reicherer Nitrokörper (Säuren, Ketone, Kohlenwasserstoffe) zu erhalten, bisher aber noch keinen entscheidenden Erfolg erzielen können. Doch ist es gelungen, zwei Bromverbindungen des Nitroäthans zu isoliren.

Versetzt man eine wässrige Lösung von Natriumnitroäthan mit einer Lösung von Jod in Jodkalium, so tritt sogleich Entfärbung ein und es scheidet sich ein schweres öliges Jodsubstitutionsproduct ab. Die außerordentliche Zersetzbarkeit dieses Körpers, welcher selbst im Dunkeln allmähig, am Lichte fast momentan Jod ausscheidet, veranlafste mich, statt dessen die Untersuchung der entsprechenden Bromverbindung aufzunehmen; diese erhält man mit der größten Leichtigkeit, wenn man eine wässrige Lösung von Natriumnitroäthan oder bequemer das mit der äquivalenten Menge wässriger Kalilauge vermischte Nitroäthan tropfenweise mit Brom versetzt. Jeder Tropfen verschwindet unter Zischen, man fügt unter Abkühlung mit Wasser so lange Brom hinzu, bis die Flüssigkeit sich gelb färbt. Hierbei scheidet sich ein sehr schweres Oel ab, das man durch Schütteln mit einigen Tropfen verdünnter Kalilösung entfärbt, mit Wasser wäscht und über Chlorcalcium trocknet.

Die Ausbeute an Bromproduct beträgt fast das Doppelte des angewandten Nitroäthans. Dasselbe wurde der Destillation unterworfen, und da sich Anfangs kein constanter Siedepunkt zeigte, systematisch fractionirt.

Dieser Körper, ein nach Chlorpikrin riechendes Oel, dessen Geruch heftig zu Thränen reizt (die Fractionirung desselben ist eine äußerst belästigende Arbeit), destillirt zwischen 100 und 160° und wird durch anhaltende fractionirte Destillation in zwei Fractionen gespalten; die eine, von circa 100 bis 120° siedend, ist hauptsächlich unangegriffenes Nitroäthan; die zweite, um 150° siedend, wurde bei verschiedenen Operationen in verschiedenen Temperaturgrenzen aufgefangen, nämlich bei 140

bis 160°, 145 bis 155°, 152 bis 157°; ein wirklich constanter Siedepunkt wollte sich nicht zeigen. Brombestimmungen, mit diesen Fractionen ausgeführt, ergaben :

60,1 60,0 60,5 pC. Brom,
während *Monobromnitroäthan* 51,9, *Dibromnitroäthan* 68,66 pC. Brom verlangt.

Hiernach konnte es kaum zweifelhaft sein, daß die höher siedenden Fractionen ein Gemisch von *Mono-* und *Dibromnitroäthan* seien, welche sich durch fractionirte Destillation nicht völlig von einander scheiden lassen. Wir haben nun, wie wir unten zeigen wollen, gefunden, daß es leicht ist, das *Dibromnitroäthan* ohne Weiteres absolut rein aus diesem Gemische abzuscheiden; für die Reindarstellung des *Monobromnitroäthans* aber bleibt nur der in diesem Falle sehr zeitraubende und beschwerliche Weg, die fractionirte Destillation der Substanz bis zum Zustande möglicher Reinheit fortzusetzen.

14) *Monobromnitroäthan.*

Dasselbe wird aus der bei 140 bis 160° siedenden Fraction durch Destillation abgeschieden; es bildet ein *sehr. schweres, äußerst stechend riechendes Oel*, das bei 145 bis 148° ohne Zersetzung siedet. Seine Zusammensetzung entspricht der

Formel $C_2H_4\overset{Br}{NO_2}$.

0,2505 Grm. Substanz gaben 0,1448 CO₂ und 0,0730 H₂O.

0,1370 Grm. gaben 11,4 CC. feuchten Stickstoff bei 16,9° C. und 721,7 MM. Druck.

0,2143 Grm. gaben 0,2648 AgBr und 0,0011 Ag.

0,1908 Grm. gaben 0,2371 AgBr und 0,0011 Ag.

	Berechnet		Gefunden			
C ₂	24	15,58	15,76	—	—	—
H ₄	4	2,60	3,23	—	—	—
N	14	9,10	—	9,16	—	—
Br	80	51,94	—	—	52,81	53,18
O ₂	32	20,78	—	—	—	—
	154	100,00.				

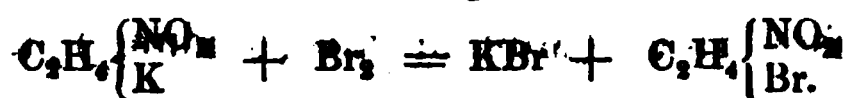
Wie die Analyse zeigt, ist die Verbindung fast reines Monobromnitroäthan, doch zeigt der etwas zu hohe Bromgehalt, dass derselben noch immer etwas der bromreicheren Verbindung anhaftet, welche völlig zu entfernen nicht gelang.

Das Monobromnitroäthan enthält wie das Nitroäthan selbst H und die NO_2 -Gruppe an demselben Kohlenstoffatom und besitzt demnach saure Eigenschaften; in starkem wässrigem Kali oder Ammoniak löst es sich unter Erhitzung auf, mit concentrirter Natronlauge giebt es sogleich eine krystallinische Verbindung, die aber in Wasser oder Alkohol so leicht löslich ist, dass sie nicht von Natronlauge befreit werden konnte. Mit alkoholischem Ammoniak erstarrt es zu einem Brei glänzender Krystallblättchen. Alle die so erzeugten Salze enthalten aber schon Brommetall beigemischt, was auf weitergehende Zersetzung deutet; demzufolge lässt sich das Monobromnitroäthan auch nicht durch Lösen in Alkalien und Ausfällen mit Säuren reinigen. Versetzt man die kalische Lösung desselben mit Schwefelsäure, so scheidet sich das Oel wieder ab (unter vorübergehender Grünfärbung der Flüssigkeit), allein demselben ist nun etwas von einem anderen Körper (Nitroalkohol?) beigemengt; der Siedepunkt des abgeschiedenen und getrockneten Oels ist weniger constant und die letzten Antheile zersetzen sich bei der Destillation unter gelinder Verpuffung und Entwicklung von schwarzen ruffenden Dämpfen.

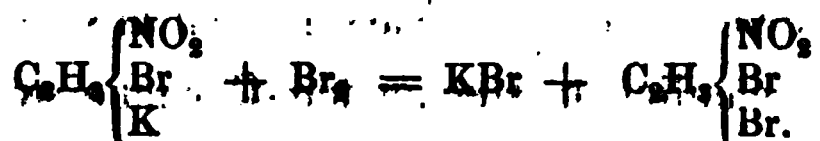
Leider wollte es nicht gelingen, das Bromatom dieser Verbindung durch OH zu ersetzen. Kalihydrat liefert, wie erwähnt, mit dem Oel Krystalle, die aber hauptsächlich die Kaliumverbindung des Bromnitroäthans sind; lässt man höhere Temperatur einwirken so tritt tiefer gehende Zersetzung unter Bildung von Ammoniak ein; essigsaures Kali wirkt in der Kälte nicht ein, bei gelindem Erwärmen aber findet stürmische, mit totaler Zersetzung und reichlicher Ammoniakent-

wicklung endende Reaction statt. Ein ähnlicher Verlauf trat bei dem Versuche ein, Bromnitroäthan durch Behandlung mit Natriumäthylat in Nitroäther überzuführen. Als ich, um das Bromnitroäthan in Dinitrobutan umzuwandeln, dasselbe trocken mit *molecularem Silber* erhitze, trat eine heftige Reaction ein, bei welcher sonderbarer Weise der grösste Theil des Bromnitroäthans in Nitroäthan umgewandelt wurde, während gleichzeitig höher und inconstant siedende, nicht zu reinigende Producte entstanden.

Was die Bildung des Bromnitroäthans anbelangt, so erfolgt dieselbe nach der Gleichung:



Man muß sich, da das Bromnitroäthan selbst saure Eigenschaften hat und sich also mit Kali verbindet, hüten, einen Ueberschuß von Kali anzuwenden, da sonst das Monobromnitroäthan sogleich in Dibromnitroäthan übergeht, nach der Gleichung:

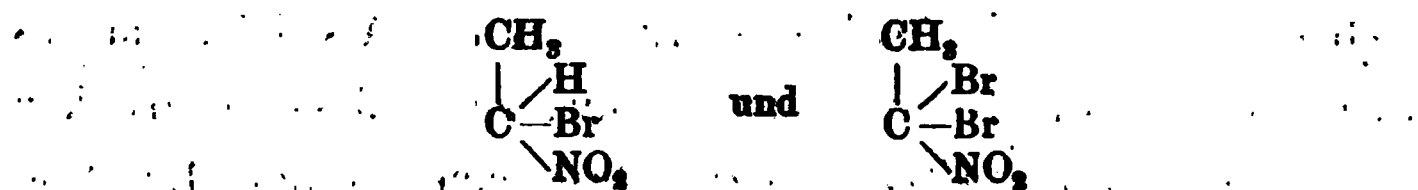


Uebrigens läßt es sich bei noch so vorsichtigem Arbeiten nicht vermeiden, daß bei der Darstellung des Bromnitroäthans eine gewisse Menge Dibromnitroäthan entsteht und eine entsprechende Menge Nitroäthan unangegriffen bleibt, was wohl darin seinen Grund hat, daß ein Theil des Bromnitroäthans das Nitroäthan aus seiner Kaliumverbindung abscheidet (indem es selbst Bromnitroäthankalium bildet) und dasselbe so der substituierenden Wirkung des Broms entzieht.

15) Dibromnitroäthan

Diese Verbindung, welche in den oben erwähnten höher siedenden Fractionen enthalten ist, konnte aus diesen durch Rectification nicht abgetrennt werden. Die folgende Betrachtung führte endlich zu einem Wege der Reindarstellung.

Drückt man die Constitution des Mono- und Dibromnitroäthans durch folgende Formeln aus :



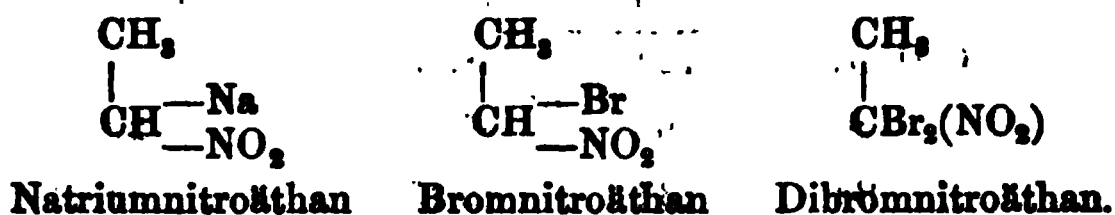
so sieht man, daß das Dibromnitroäthan, trotzdem es reicher an negativen Gruppen ist, vermuthlich keine sauren Eigenschaften besitzen wird, weil sich kein Wasserstoffatom an dem mit NO_2 verbundenen Kohlenstoffatom befindet. Diese Verschiedenheit wurde durch den Versuch bestätigt. Schüttelt man die höher siedenden Fractionen mit Kalilauge, so löst sich ein großer Theil (Monobromverbindung) unter starker Erhitzung (die Lösung erstarrt bei großer Concentration zu Krystallen), während ein schweres Oel ungelöst bleibt, das selbst von der concentrirtesten Kalilauge nicht verändert wird. Diefes ist chemisch reines *Dibromnitroäthan*. Mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet bildet es ein wasserhelles, sehr bewegliches, mit Wasser nicht mischbares schweres Oel von dem nämlichen stechenden Gerüche wie die Monobromverbindung, welches vom ersten bis letzten Tropfen bei 162 bis 164° (corrigirt) siedet.

0,1334 Grm. gaben 0,2125 AgBr und 0,0008 Ag.

	Berechnet		Gefunden
$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$	73	31,34	—
Br_2	160	68,66	68,21
	233	100,00	

Die Thatsache, daß das Dibromnitroäthan, obwohl es reicher an negativen Gruppen ist, als die Monobromverbindung, dennoch absolut keine sauren Eigenschaften besitzt, während die Monoverbindung solche entschieden zeigt, scheint mir von nicht geringem theoretischem Interesse zu sein. Dieselbe kann kaum anders erklärt werden, als dadurch, daß nur ein solches Wasserstoffatom der Nitrokörper, welches an demselben Kohlenstoffatom

steht wie die Nitrogruppe, durch Metalle vertretbar ist, und begründet daher die folgenden Constitutionsformeln:



Einwirkung der Schwefelsäure auf Nitroäthan.

Das Nitroäthan durch Einwirkung von Schwefelsäure und Salpetersäure weiter zu nitriren, ist noch nicht gelungen. Dagegen hat die Einwirkung von Schwefelsäure allein mein Interesse längere Zeit in Anspruch genommen. Es entstehen hierbei mindestens drei verschiedene Säuren, von denen ich zwei im reinen Zustand erhalten und analysirt habe; auch ist es mir gelungen, die Bedingungen aufzufinden, unter denen die eine oder die andere vorzugsweise entsteht, und in diesem Sinne sollen die erhaltenen Resultate im Folgenden beschrieben werden.

16) *Einwirkung von rauchender Schwefelsäure.*

Nitroäthan wurde unter Abkühlung in rauchender Schwefelsäure gelöst. Wird die vollkommen homogene Mischung, welche sich ohne jede Gasentwicklung gebildet hatte, ganz gelinde erwärmt, so tritt eine äußerst stürmische, von lebhafter Gasentwicklung begleitete Reaction ein, nach deren Beendigung die Flüssigkeit vorsichtig in Wasser gegossen und mit Baryumcarbonat neutralisirt wird.

Die vom Baryumsulfat heiß filtrirte Flüssigkeit scheidet beim Erkalten eine reichliche Krystallisation atlasglänzender Blättchen ab, die Mutterlauge liefert noch mehr davon. Durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser wird das Salz leicht rein erhalten und erwies sich als das Baryumsalz der *Aethylen-disulfosäure*.

0,2385 Grm. gaben nach Carius' Methode oxydirt 0,3523 BaSO₄.

0,3185 Grm. gaben mit H₂SO₄ eingedampft und geglüht 0,2315 BaSO₄.

	Berechnet		Gefunden
C ₂ H ₄ O ₆	124	38,15	—
S ₂	64	19,70	20,29
Ba	127	42,15	42,70
	325	100,00.	

Das leicht lösliche Bleisalz bildet schuppenförmige Krystalle, in denen (lufttrocken) 2 Mol. H₂O gefunden wurden. (Husemann fand 1½ H₂O.)

0,5024 Grm. verloren 0,0430 Wasser (bei 120° C.).

	Berechnet		Gefunden
C ₂ H ₄ S ₂ O ₆ Pb	895	91,65	—
2 H ₂ O	36	8,35	8,55
	481	100,00.	

Auch das Silber- und Ammoniumsalz wurden krystallisiert erhalten. Die aus dem Bleisalz durch Schwefelwasserstoff abgeschiedene Säure erstarrte über Schwefelsäure zu mehr als zolllangen, fast fingerdicken, äusserst zerfließlichen Prismen, die bei 92° schmolzen, während Husemann den Schmelzpunkt bei 94° beobachtete.

17) Einwirkung von englischer Schwefelsäure.

Nitroäthan löst sich leicht in englischer Schwefelsäure auf*) und wird durch Wasser wieder abgeschieden. Hat man keinen grossen Ueberschuss von Schwefelsäure angewandt, so tritt namentlich bei grösseren Mengen Nitroäthan nach einiger Zeit von selbst eine stürmische Reaction ein, bei welcher ein grosser Theil des Materials und Productes verloren geht. Diefs lässt sich aber vermeiden, wenn man einen sehr grossen Ueberschuss von Schwefelsäure (etwa das 15-fache Gewicht) an-

*) Enthält das Nitroäthan noch Spuren von Jod, so ist die Lösung intensiv roth, bei reinem Nitroäthan farblos. Diefs Verhalten kann zur Prüfung der Reinheit benutzt werden.

wendet (wobei dieser gewissermaßen als Verdünnungsmittel der Mischung wirkt) und in kleinen Portionen arbeitet. Von selbst tritt dann gar keine Reaction ein; dieselbe vollzieht sich aber glatt und ohne jede Bräunung, wenn man die Mischung vorsichtig einige Minuten im Sieden erhält. Man bereitet nunmehr, wie gewöhnlich, das Baryumsalz durch Neutralisation mit reinstem Barythydrat (auch die angewandte Schwefelsäure war chemisch rein); das Baryumsalz läßt sich nun fast bis zur Trockne eindampfen, ohne daß sich etwas ausscheidet, es ist also keine Spur Aethylendisulfosäure entstanden. Das Salz wurde aus der concentrirten Lösung durch Alkohol gefällt. Ich fand in demselben keinen Stickstoff, dagegen Schwefel, und zweifelte daher Anfangs nicht, es mit einer Sulfosäure zu thun zu haben; durch Fällung mit salpetersaurem Silber wurde das Silbersalz bereitet, welches ebenfalls Schwefel enthielt, aber eine so frappante Aehnlichkeit mit *essigsäurem Silber* zeigte, daß an der Identität kaum gezweifelt werden konnte. In der That war es nach einmaligem Umkrystallisiren aus siedendem Wasser *schwefelfrei* und erwies sich bei der Analyse als Silberacetat.

0,1849 Grm. gaben 0,1186 Ag.

	Berechnet		Gefunden
$C_2H_3O_2$	59	35,33	—
Ag	108	64,67	64,14
	167	100,00.	

Auch das durch Alkohol gefällte, noch etwas schwefelhaltige Baryumsalz wurde analysirt und ergab 53,4 pC. Baryum, während essigsaurer Baryt 53,7 pC. enthält. (0,1619 Grm. gaben 0,1462 $BaSO_4$.)

Die darin vorhandene Schwefelmenge war zu klein, um quantitativ bestimmt zu werden.

Die Identität mit Essigsäure wurde überdies durch die blutrothe Färbung mit Eisenchlorid und durch die Kakodylreaction nachgewiesen.

Das Product, der Einwirkung von englischer Schwefelsäure auf Nitroäthan ist also *Essigsäure*. Die Schwefelsäure verdrängt die Nitrogruppe aus dem Molecul, und diese sowohl, wie die Schwefelsäure selbst wirken oxydirend auf den Rest $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2 \end{array}$, welcher so in Essigsäure übergeht. Doch beweist der

in den rohen Salzen gefundene geringe Schwefelgehalt, dafs sich gleichzeitig ein wenig einer Sulfosäure bildet.

Die Mutterlauge, aus welcher der essigsaure Baryt mit Alkohol gefällt ist, liefert eingedampft ein firnifsartiges *stickstoffhaltiges* Barytsalz in kleiner Menge, welches vielleicht die gesuchte Nitroäthansulfosäure enthält. Größere Mengen davon entstehen, wenn man chemisch reine rauchende Schwefelsäure unter *fortdauernder Abkühlung* einen oder mehrere Tage auf Nitroäthan wirken läfst. Hierbei findet, wie gesagt, keine äußerlich bemerkbare Reaction, noch Gasentwicklung statt; dennoch werden ebenfalls merkliche Mengen Essigsäure daneben gebildet. Die Untersuchung des dabei entstehenden firnifsartigen Barytsalzes beschäftigt mich noch. Sollte meine Vermuthung, dafs hierbei die Säure $\text{C}_2\text{H}_5 \begin{Bmatrix} \text{NO}_2 \\ \text{SO}_3\text{H} \end{Bmatrix}$ entsteht, sich bestätigen, so würde durch Reduction der entstehenden Säure vermuthlich *Taurin* zu erhalten sein. Ich setze die Untersuchung der nitrirten Derivate der Fettreihe fort, welche noch vielerlei nicht uninteressante Resultate zu geben verspricht und denke über die gewonnenen Resultate alsdann Weiteres zu berichten.

2) Ueber einige Abkömmlinge des festen Dibrombenzols;

von *Victor Meyer* und *C. Wurster* *).

Seitdem *Körner* das Dinitrobenzol durch Vermittelung der Diazoverbindungen in Resorcin übergeführt hat und seitdem der Zusammenhang des Resorcins mit der Terephthalsäure durch Experimentaluntersuchungen in unzweideutiger Weise festgestellt worden ist, hat man allgemein das Dinitrobenzol zur Reihe der Para- [1, 4] Verbindungen gerechnet. Neuere Untersuchungen haben mehrfach gezeigt, dass Umwandlungen, welche mit Hülfe von Diazoverbindungen ausgeführt werden, keineswegs *unbedingt* zur Ortsbestimmung benutzt werden dürfen, da nicht immer die neu eintretende Gruppe an dasselbe Kohlenstoffatom tritt, an welchem die Amidogruppe sich zuvor befand. Hiernach konnte auch der aus *Körner's* Untersuchungen erschlossene Zusammenhang des Dinitrobenzols mit der Parareihe und somit die 1, 4 Stellung des Dinitrobenzols zweifelhaft erscheinen; in der That ist schon zuweilen die Parastellung des Dinitrobenzols angezweifelt worden.

Wenngleich wir der Umwandlung des Dinitrobenzols in Resorcin, als auf Anwendung von Diazoverbindungen basirend, nur geringen Werth beilegen, so zweifeln wir doch an der Parastellung des Dinitrobenzols nicht und zwar aus folgenden Gründen: das bei 140° schmelzende *Phenylendiamin* [aus Nitroacetanilid] liefert bei der Oxydation reichliche Mengen von *Chinon*; das *Paraphenylendiamin* liefert, wie *Fittig's* neueste Untersuchungen gezeigt haben, keine Spur von *Chinon*. Das *Grieffs'sche*, bei 99° schmelzende *Phenylendiamin* giebt,

*) Vorläufige Mittheilung siehe Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **5**, 638.

wie wir uns wiederholt überzeugt haben, ebenfalls bei der Oxydation durchaus *kein* Chinon. Da nun zwei Phenylendiamine *kein* Chinon, das dritte aber reichliche Mengen davon giebt, so folgt, daß eben dieses zur Reihe des Chinons gehört. — Aus den Untersuchungen von Griefs, Salkowsky und den hernach zu beschreibenden folgt ferner, daß das bei 99° schmelzende Phenylendiamin die Stellung 1,2 besitzt; für das Chinon hat sich aus allen neueren Untersuchungen übereinstimmend die 1,3 Stellung ergeben, und somit kommt, wie kaum bezweifelt werden kann, dem bei 140° schmelzenden Phenylendiamin die 1,3 Stellung zu. Hiernach aber bleibt für das *Para-Phenylendiamin* nur die Stellung 1,4 übrig, und da dasselbe durch Reduction des *Dinitrobenzols* erhalten wird, so ergiebt sich hieraus für das *Dinitrobenzol* die Stellung 1,4, ganz unabhängig von seiner Umwandlung in Resorcin.

Um die Richtigkeit dieser unserer Anschauung von der 1,4 Stellung des *Dinitrobenzols* zu prüfen, schien es uns von Interesse, dasselbe durch eine glatte Reaction mit dem festen *Dibrombenzol* zu verknüpfen, da diese Verbindung durch Ueberführung in Terekylol und Terephtalsäure als Paraverbindung charakterisirt ist. Wir beabsichtigten daher die beiden Bromatome des *Dibrombenzols* durch Amidogruppen zu ersetzen, in der Erwartung, so zum *Para-Phenylendiamin* zu gelangen.

Den Weg, um die beiden an und für sich des doppelten Austausches nicht fähigen Bromatome des *Dibrombenzols* durch NH_2 -Gruppen zu ersetzen, zeigte die interessante Beobachtung von Walker und Zincke *), wonach die Monobrommononitrobenzole beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak in Nitraniline übergeführt werden; es war zu erwarten, daß das nitrirte *Dibrombenzol* bei gleicher Behandlung ein nitrirtes

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 5, 114.

Phenylendiamin liefern werde, welches wir mit dem nitrirten Abkömmling eines der drei bekannten Phenylendiamine identificiren zu können hofften. Der Versuch hat indessen ein anderes eigenthümliches und unerwartetes Resultat ergeben.

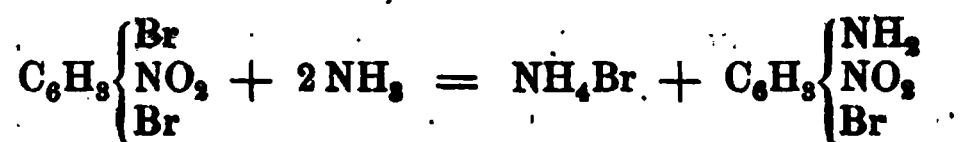
I. *Einwirkung von Ammoniak auf Nitrodibrombenzol.*

Schön krystallisirtes Dibrombenzol wurde durch Kochen mit rauchender Salpetersäure nitirt und das Nitroproduct

$\text{C}_6\text{H}_3 \begin{Bmatrix} \text{Br} \\ \text{NO}_2 \\ \text{Br} \end{Bmatrix}$ in Portionen von 5 Grm. in starken Glasröhren mit

concentrirtem alkoholischem Ammoniak mehrere Stunden auf 200 bis 210° C. erhitzt. Nach stattgehabter Reaction bildet der Röhreninhalt eine schwarze Flüssigkeit, aus welcher man das gebildete Product folgendermassen gewinnt: man gießt die alkoholische Flüssigkeit in rauchende Salzsäure und spült die Röhren mit rauchender Salzsäure nach, wobei eine gewisse Menge harziger Schmiere ungelöst bleibt; zur vollständigen Extraction kocht man das Harz wiederholt mit rauchender Salzsäure aus; gießt man nun die rothbraune Lösung in Wasser, so scheidet sich der neue Körper in Form feiner verfilzter, orangefarbener Nadeln aus, welche zur vollständigen Reinigung in Aether gelöst werden, wobei eine Spur Harz zurückbleibt. Die durch Verdunsten des Aethers erhaltene Krystallmasse wird nochmals in rauchender Salzsäure gelöst und durch kaltes Wasser ausgefällt.

Die so gereinigte Substanz glaubten wir ohne Weiteres als Nitrophenylendiamin ansprechen zu dürfen, und waren daher einigermaßen erstaunt, bei der Prüfung derselben einen sehr beträchtlichen Bromgehalt zu entdecken. Die Analyse ergab sodann, daß die Substanz ein Bromnitroamidobenzol sei. Es ist demnach nur eins der beiden Bromatome des nitrirten Dibrombenzols durch NH_2 ersetzt worden.



Die Ersetzung des noch intact gebliebenen Bromatoms gelang nicht. Bei längerem Erhitzen der Substanz mit alkoholischem Ammoniak bleibt diese unverändert, bei Anwendung noch höherer Temperatur wurde sie verkohlt.

Das Bromnitroamidobenzol bildet schöne orangefarbene verfilzte Nadeln, welche bei 104,5° C. schmelzen und ohne Zersetzung sublimirbar sind. Beim Destilliren mit Wasser wird die Substanz reichlich verflüchtigt. In Alkohol, Aether ist sie leicht, in kaltem Wasser wenig löslich, während sie von heißem Wasser leichter gelöst wird; die siedende wässrige Lösung des Körpers bildet eine goldgelbe Flüssigkeit. Eigenthümlich ist das Verhalten der Substanz gegen Säuren. Obwohl dieselbe keine basischen Eigenschaften besitzt (keine Salze bildet), löst sie sich in concentrirter Salzsäure und Salpetersäure leicht und vollständig auf und wird durch Wasserzusatz wieder abgeschieden. In verdünnter Salzsäure löst sie sich beim Kochen auf und krystallisirt beim Erkalten in schönen Nadeln, welche indessen kein salzsaures Salz, sondern unveränderte Substanz sind. Auch durch langsames Verdunsten der Lösung in concentrirter Salzsäure wurden Krystalle der unveränderten Substanz erhalten. Die salzsaure Lösung des Bromnitroamidobenzols ertheilt einem Fichtenholzspahn eine gelbe Farbe, welche an der Luft alsbald in Roth übergeht. Die kochende wässrige Lösung färbt Wolle und Seide schön gelb und diese Farbe wird durch Seifen nicht entfernt.

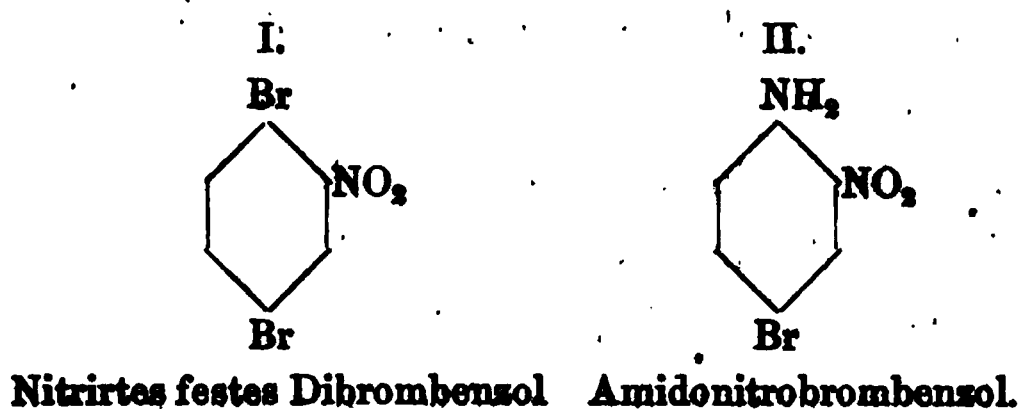
0,3325 Grm. Substanz gaben 0,4073 CO₂ und 0,0746 H₂O.

0,1978 Grm. gaben 0,1595 AgBr und 0,0081 Ag.

0,5067 Grm. gaben 34,8 CC. feuchtes Stickgas bei 17,5° C. und 745,2 MM. Druck.

	Berechnet		Gefunden
C ₆	72	83,18	83,45
H ₄	5	2,80	2,49
Br	80	36,86	37,31
N ₂	28	12,90	12,87
O ₂	32	14,81	—
	217	100,00	

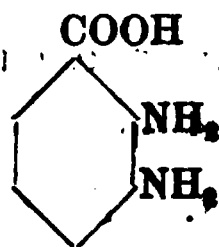
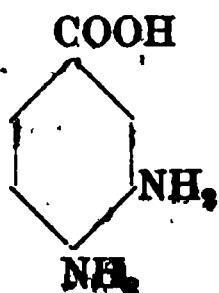
Was die relative Stellung der Seitenketten in dieser Substanz anbetrifft, so ergibt sich dieselbe mit grosser Wahrscheinlichkeit aus folgender Betrachtung: da die Constitution des festen Dibrombenzols 1,4 ist, so kann das nitrirte feste Dibrombenzol nur eine einzige Formel erhalten, nämlich die der Stellung 1,2,4 entsprechende, wie sie das mit I. bezeichnete Schema ausdrückt. Da nun nur das eine der beiden Bromatome durch NH₂ ersetzbar ist und diese Ersetzbarkeit durch den Eintritt der Nitrogruppe bedingt ist, so darf man annehmen, dass das dem NO₂ zunächst stehende Bromatom das ersetzbare ist; hiernach ergibt sich für das Amidonitrobrombenzol die mit II. bezeichnete Formel:



Obwohl wir somit das ursprünglich verfolgte Ziel, die Ueberführung des Dibrombenzols in Phenylendiamin, nicht erreichten, so glaubten wir doch die von uns aufgefundenene Thatsache zur Aufklärung einer theoretisch nicht unwichtigen Frage, der nämlich über die Constitution der isomeren Phenylendiamine, verwerthen und daher experimentell noch weiter ausbauen zu sollen.

Wie schon erwähnt, sprechen die Untersuchungen von Griefs *) dafür, daß das von ihm entdeckte, bei 99° schmelzende Phenylendiamin die NH_2 -Gruppen in benachbarter Stellung enthält.

Unter den von Griefs dargestellten isomeren Diamidobenzoëssäuren sind zwei, welche bei der Destillation unter Kohlensäureabspaltung das nämliche bei 99° schmelzende Phenylendiamin liefern. Da diese Säuren sich beide von der nämlichen (1,3) Amidobenzoëssäure ableiten, so erklärt sich die Isomerie der beiden Säuren einfach durch folgende Formeln:



hiernach aber ergibt sich für das Griefs'sche bei 99° schmelzende Phenylendiamin die Stellung 1, 2.

Um weitere Anhaltspunkte für diese Frage zu erhalten, erschien das von uns erhaltene Amidonitrobrombenzol als geeignetes Material. Wie oben gezeigt stehen höchst wahrscheinlich in ihm die Nitro- und Amidogruppe an benachbarten Plätzen und man mußte daher durch Reduction der NO_2 -Gruppe ein gebromtes Phenylendiamin erhalten, welches bei der Entbromung mit Natriumamalgam ein Phenylendiamin mit benachbarten NH_2 -Gruppen liefern mußte; das so zu erhaltende Phenylendiamin war alsdann mit den drei bekannten zu vergleichen.

Wir haben diese Umwandlung ausgeführt und sind so in glatter Weise zu einer neuen Bildungsart des Griefs'schen, bei 99° schmelzenden Phenylendiamins gelangt.

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 3, 201.

II. *Phenylendiamin aus Bromnitroamidobenzol.*

Löst man das Bromnitroamidobenzol in rauchender Salzsäure und bringt granulirtes Zinn dazu, so erwärmt sich die Flüssigkeit von selbst; man vollendet die Reaction durch Erhitzen der Lösung zum Kochen, übersättigt mit Soda und entzieht der Lösung das gebildete Bromphenylendiamin durch Schütteln mit Aether. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung bleibt die Verbindung als gelblich gefärbte Flüssigkeit zurück, die über Schwefelsäure bald zu einer röthlichen strahligen Krystallmasse erstarrt. Mit Salzsäure bildet sie ein schön krystallisirendes, in concentrirter Salzsäure unlösliches Salz, welches sich an der Luft außerordentlich leicht roth färbt.

Wir haben uns mit der Untersuchung dieses Körpers nicht näher beschäftigt, sondern haben denselben durch Behandeln mit Natriumamalgam in das ihm zu Grunde liegende Phenylendiamin umgewandelt.

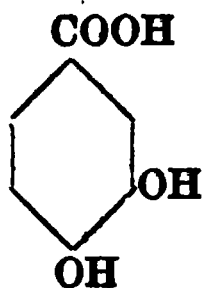
Die Base wurde mit Wasser übergossen und etwa mit dem dreifachen der theoretisch erforderlichen Menge 5procentigen Natriumamalgams bis zum vollständigen Zerfließen des Amalgams im Wasserbade erwärmt. Diesen Ueberschuß von Amalgam fanden wir nöthig, da bei Anwendung geringerer Mengen stets noch ein beträchtlicher Theil der Base unangegriffen blieb. Die vom Quecksilber abgegossene Flüssigkeit wurde von einer geringen Menge Harz abfiltrirt und dann wiederholt mit Aether ausgeschüttelt; beim Verdunsten des Aethers hinterblieb ein Körper, welcher alle Eigenschaften des Griefs'schen Phenylendiamins zeigte. Durch langsames Verdunsten seiner wässerigen Lösung über Schwefelsäure erhielten wir ihn in schönen, stark glänzenden Blättchen, welche, anfangs blendend weiß, schon über Nacht sich gelblich färbten; der Schmelzpunkt der Substanz war genau der von Griefs angegebene von 99° C. Das salzsaure Salz bildet

große strahlenförmig vereinigte Krystalle von prismatischem Habitus. Die concentrirte wässrige Lösung des Chlorhydrats giebt mit Platinchlorid und Eisenchlorid die von Griefs beschriebenen braunrothen Niederschläge.

0,2163 Grm. Substanz gaben 0,5236 CO₂ und 0,1508 H₂O.

	Berechnet		Gefunden
C ₆	72	66,66	66,02
H ₈	8	7,41	7,72
N ₂	28	25,93	—
	108	100,00.	

Diese Thatsachen bestätigen die 1, 2 Stellung des Griefs'schen Phenylendiamins; sie stellen, im Verein mit den Arbeiten von Walcker und Zincke über das bei 37° schmelzende Bromnitrobenzol, das *Brenzcatechin* in die Reihe der 1, 2 Verbindungen und erklären somit in einfachster Weise das so vielfach discutirte und früher so räthselhaft erscheinende Verhalten der Protocatechusäure bei der Abspaltung von Kohlensäure. Die Protocatechusäure entsteht durch Einführung einer Hydroxylgruppe sowohl in die *Oxy-* als auch in die *Para-oxybenzoësäure*, und ihre Constitution wird daher durch folgendes Schema ausgedrückt :



Da wir jetzt das Brenzcatechin als eine Verbindung der 1, 2 Reihe kennen, so wird es uns nicht auffallend, sondern im Gegentheil selbstverständlich erscheinen, daß die Protocatechusäure bei der Abspaltung von Kohlensäure *Brenzcatechin* liefert.

3) Untersuchungen über die Constitution einiger Chloralverbindungen;

von Victor Meyer und L. Dulk *).

Das Chlorhydrat bildet, wenn man demselben die Formel :



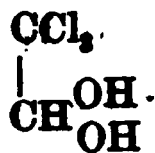
ertheilt, eine der äusserst spärlichen Ausnahmen von der Regel, dass 2 (OH) Gruppen nicht an demselben Kohlenstoffatom hängen können, ohne sofort die Anhydridbildung einzugehen. Für keine der hierher gehörigen Verbindungen (Derivate der Glyoxylsäure, Mesoxalsäure u. s. w.) besitzen wir entscheidende Untersuchungen, welche mit Nothwendigkeit zu der Annahme von zwei Hydroxylgruppen in denselben zwingen. Alle diese Körper lassen sich natürlich, wie man leicht sieht, wenigstens ihrer Zusammensetzung nach eben so wohl auffassen als Vereinigungen der um ein Molecul Wasser ärmeren Verbindungen mit Wasser, wobei das hinzutretende Wassermolecul in ähnlicher Weise wie das Krystallwasser vieler Verbindungen gebunden wäre.

Wenn auch wohl kaum zu bezweifeln ist, dass das Krystallwasser mancher Salze, derjenigen nämlich, welche das sogenannte Halhydratwasser enthalten, nicht als geschlossenes Wassermolecul, sondern in Form von Hydroxylgruppen in das Molecul des Salzes eingetreten sind, so kann doch andererseits eben so wenig bezweifelt werden, dass die Krystallwasserverbindungen derjenigen gesättigten Salze, in welchen das

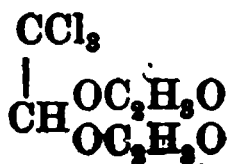
*) Vorläufige Mittheilungen siehe Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 3, 445; 4, 963.

Wasser nur äußerst lose gebunden ist und meist schon durch gelindes Erhitzen entfernt werden kann, nur als moleculare Aneinanderlagerungen des Salzes mit Wasser zu betrachten sind. Es liefse sich daher zu Gunsten der Regel von der Nichtexistenz zweier Hydroxylgruppen an demselben Kohlenstoffatom annehmen, dafs alle oben erwähnten Körper nicht als Bihydroxylverbindungen, sondern als um ein Molecul Wasser ärmere Verbindungen zu betrachten seien, an welche sich ein fertiges Wassermolecul, gewissermafsen als Krystallwasser, angelagert habe. Eine Entscheidung dieser Frage war bisher noch für keine der erwähnten Verbindungen gegeben, obwohl die Aufgabe bei den Mitteln, die wir besitzen, um die Zahl der Hydroxylgruppen in einem Molecul zu bestimmen, von vornherein nicht als unlösbar erscheint.

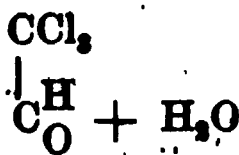
Um zunächst das Chloralhydrat in der erwähnten Richtung zu untersuchen, schien es geeignet, die Einwirkung des Chloracetyls auf dasselbe zu studiren. Dieselbe sollte, im Falle das Chloralhydrat die Formel :



hat, die Bildung eines Diacetylchlorals



veranlassen, während sie, falls dem Chloralhydrat die Formel :



zukommt, nur eine Zersetzung des Wassers zur Folge haben; in keiner Weise aber ein ätherificirtes Chloralhydrat liefern konnte.

1) *Einwirkung von Chloracetyl auf Chloralhydrat und auf Chloral.*

Uebergießt man Chloralhydrat mit Chloracetyl (etwas mehr als zwei Moleculen), so entweichen schon in der Kälte Ströme von Salzsäure, während das Chloralhydrat allmählig in Lösung geht. Zur Vollendung der Reaction wurde die Mischung noch eine Zeit lang im Wasserbade erwärmt. Gießt man nach beendigter Salzsäureentwicklung die Flüssigkeit in Wasser, so scheidet sich sogleich ein Oel aus, welches sich am Boden des Gefäßes ansammelt, und das zuerst mit verdünnter Natronlauge, sodann mit Wasser gewaschen, und über Chlorcalcium oder kohlensaurem Kali getrocknet wird. Durch einmalige Destillation erhält man dasselbe in vollkommen reinem Zustande als eine farblose wasserhelle Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1,4761 bei 17° C. und angenehmem, gleichzeitig an Früchte und an Campher erinnerndem Geruche, das beim Erhitzen mit concentrirter Kalilauge unter Chloroformbildung zersetzt wird. Der Siedepunkt liegt bei 185° C. (uncorr.). Diese Verbindung bildet sich in nahezu der theoretischen Menge; sie ist indessen nicht das diacetylrte Chloralhydrat, sondern vielmehr nach der Formel :

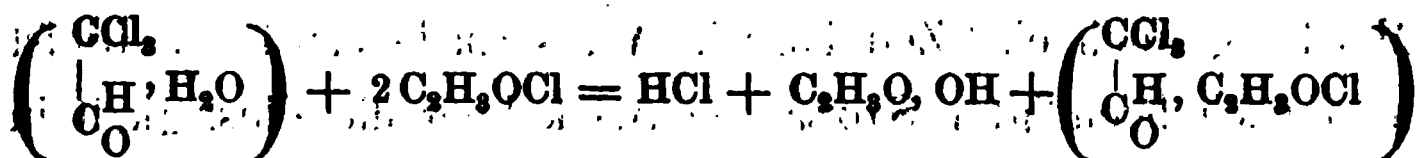
$C_4H_4Cl_2O_2$
zusammengesetzt, sie enthält also gerade die Elemente von ein Mol. Chloracetyl und ein Mol. wasserfreiem Chloral = (C_2H_3OCl, CCl_2COH) :

0,2244 Grm. Substanz gaben mit Kalk geglüht 0,5525 AgCl und 0,0181 Ag.

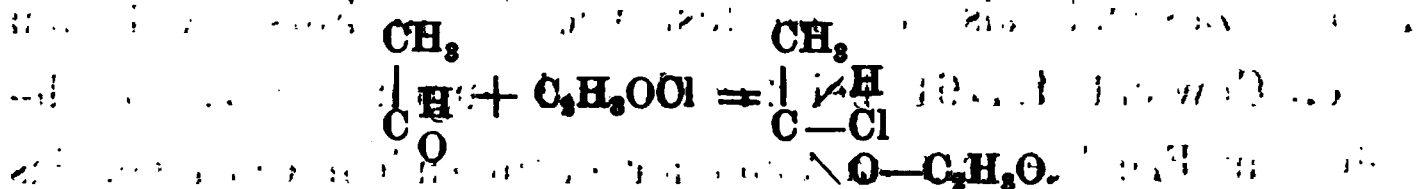
0,2162 Grm. gaben mit chromsaurem Blei verbrannt 0,1717 CO₂ und 0,0428 H₂O.

	Berechnet		Gefunden
Cl ₂	142	62,83	62,79
C ₄	48	21,24	21,64
H ₄	4	1,77	2,17
O ₂	32	14,16	—
	226	100,00.	

Die Reaction, bei welcher sich dieser Körper bildet, verläuft offenbar in der Weise, daß zunächst das Wasser des Chloralhydrats durch ein Molecul Chloracetyl zersetzt wird (zu Salzsäure und Essigsäure), während das übrig bleibende wasserfreie Chloral sich sogleich mit einem zweiten Molecul Chloracetyl verbindet :

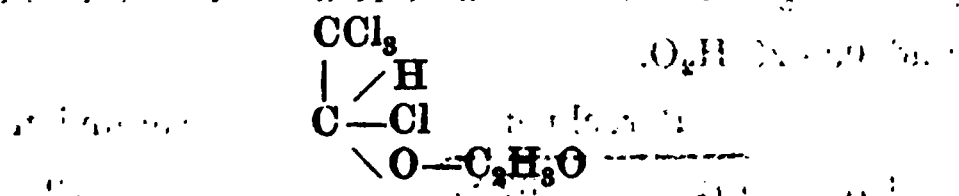


Daß das bei der Reaction entstehende wasserfreie Chloral sich direct mit Chloracetyl verbindet, kann nicht Wunder nehmen, da ja das Chloral ein gechlorter Aldehyd ist und der Aldehyd sich bekanntlich ebenfalls direct mit 1 Mol. Chloracetyl verbindet :



In der That hat es sich gezeigt, daß die neue Verbindung mit großer Leichtigkeit durch directe Vereinigung von wasserfreiem Chloral mit Chloracetyl erhalten werden kann. Digerirt man eine Mischung beider Körper zu gleichen Moleculen einige Zeit im Wasserbade, so vereinigen sie sich ohne die geringste Salzsäureentwicklung, und die Flüssigkeit scheidet beim Eingießen in Wasser dasselbe schwere, campherartig riechende Oel in fast theoretischer Menge ab.

Entsprechend der Constitution des Chloracetylaldehyds glauben wir die Constitution dieser Verbindung durch die folgende Formel ausdrücken zu müssen :



wonach man sie als den Essigäther eines vierfach gechlorten Aethylalkohols ansehen kann.

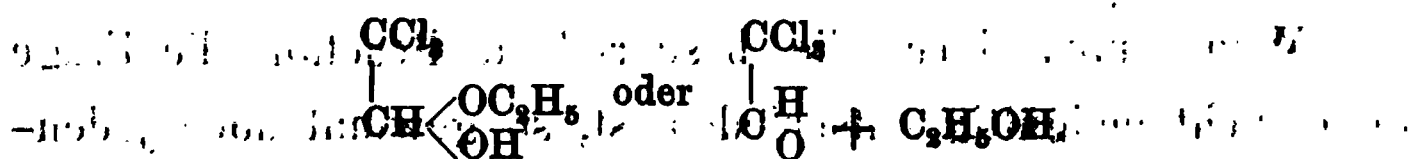
Wenn auch durch die beschriebene Reaction die Frage noch nicht endgültig entschieden ist, so gewinnt doch jedenfalls durch dieselbe die Annahme von zwei Hydroxylgruppen im Chloralhydrat nicht eben an Wahrscheinlichkeit, da sich in diesem Falle eine Biacetylverbindung desselben bilden könnte. Als vollständiger Beweis für die bimoleculare Natur des Chloralhydrats kann indessen der Verlauf der Reaction nicht gelten, da es wohl möglich ist, daß das Chloracetyl auf Chloralhydrat, ähnlich wie auf den Aethylenalkohol, leichter wasserentziehend als ätherificirend einwirkt. Bekanntlich liefert ja das Glycol bei Einwirkung von Chloracetyl ebenfalls nicht Diacetylglycol, sondern $C_2H_4 \begin{Bmatrix} Cl \\ OC_2H_3O \end{Bmatrix}$ so daß auch in diesem Falle das Chloracetyl sich anlagert, nachdem es zuvor 1 Mol. H_2O entzogen. Wichtig für die vorliegende Frage ist es jedenfalls, daß, wie aus der Dampfdichte des Chloralhydrats folgt, dasselbe im Gaszustand ein Gemenge von Wasser- und Chloraldampf ist. Sein Gasvolumgewicht wurde von Dumas = 2,76 gefunden; und in der That berechnet sich für eine moleculare Verbindung von Wasser und Chloral die Dichte 2,86, während die Formel :



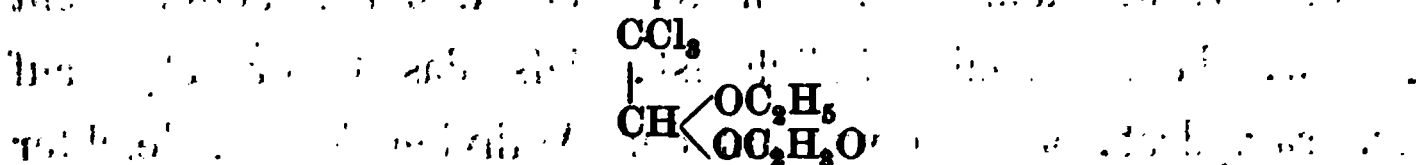
die doppelte Dichte, nämlich 5,73 erfordert.

2) Einwirkung von Chloracetyl auf Chloralalkoholat.

Da der Versuch beim Chloralhydrat kein völlig entscheidendes Resultat gegeben hatte, so lag der Gedanke nahe, das entsprechende Experiment beim Chloralalkoholat auszuführen; da die Abspaltung von Alkohol jedenfalls weniger leicht stattfindet, wie die von Wasser, so konnte hier eine bestimmtere Antwort auf die Frage erwartet werden: besitzt das Alkoholat die Formel :

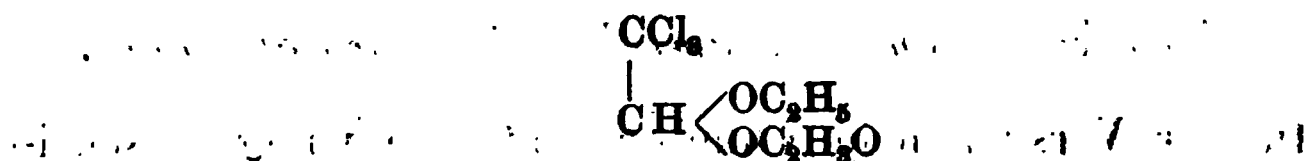


Im ersteren Falle war, da eine Ablösung eines Moleculs Alkohol aus einer derartigen Verbindung durch die Einwirkung des Chloracetyls nicht wahrscheinlich ist, die Bildung eines acetylrten Chloralalkoholats :

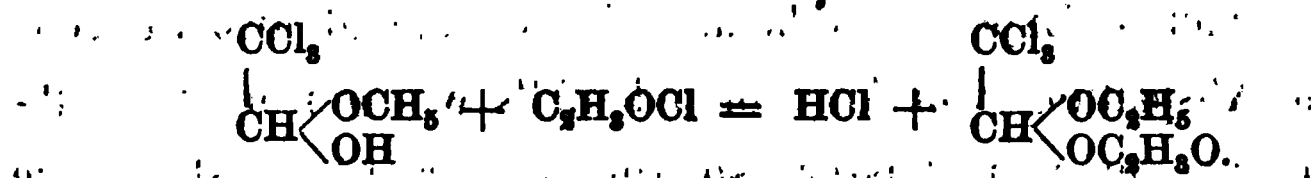


zu erwarten, während im zweiten Falle Chloral und Alkohol gesondert wirken mußten, so daß Essigäther und das oben erwähnte Chloracetylchloral (Tetrachloressigäther) hätten entstehen müssen. Der Versuch hat im Sinne der ersten Formel entschieden.

Uebergießt man reines getrocknetes Chloralalkoholat mit Chloracetyl, so findet schon in der Kälte Einwirkung statt. Durch Erwärmen im Wasserbade am aufsteigenden Kühler vollendet man die Reaction, welche unter reichlicher Salzsäureentwicklung vor sich geht. Man gießt darauf die erkaltete Flüssigkeit in Wasser, wäscht sie mehrmals mit Wasser, trocknet über Chlorcalcium und rectificirt. Es gelingt so leicht, ein constant siedendes Product zu erhalten. Dasselbe erwies sich als das erwartete acetylrte Chloralalkoholat :



die Reaction verlief demnach nach der Gleichung :



Das Acetylchloralalkoholat bildet ein farbloses wasserhelles Oel von angenehmem Geruche, welcher dem des Chlor-

acetylchlorals ähnlich ist. Es siedet constant und unzersetzt bei 198° C. (uncorrigirt). Sein specifisches Gewicht ist 1,327 bei 11° C. (bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur). Der Körper ist sehr beständig und wird selbst beim Köchen mit concentrirter Kalilauge nicht merklich angegriffen.

0,1569 Grm. Substanz gaben nach Carius' Methode oxydirt 0,2759 AgCl und 0,0074 Ag.

0,1994 Grm. gaben 0,2233 CO₂ und 0,0854 H₂O.

	Berechnet		Gefunden
Cl ₂	106,5	45,22	45,05
C ₆	72	30,57	30,54
H ₉	9	3,82	4,76
O ₂	48	20,39	—
	235,5	100,00	

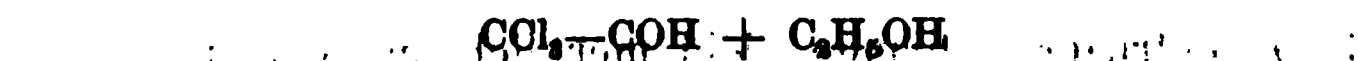
Bei der (mit Kupferoxyd und vorgelegtem Kupfer) ausgeführten Verbrennung sublimirte eine kleine Menge Chlorkupfer in das Chlorcalciumrohr; dies erklärt die zu hoch gefundene Wasserstoffmenge.

Der beschriebene Versuch beweist in unzweideutiger Weise die obige Constitutionsformel des Chloralalkoholats und fordert zu erneuter Untersuchung des Chloralhydrats, das sich gegen Chloracetyl so durchaus anders verhält; auf, um zu entscheiden, ob bei der vollständigen Analogie, die dasselbe in Bildungsweise und Eigenschaften mit dem Alkoholat zeigt, auch die Constitution eine entsprechende oder verschiedene sei. Das Resultat des obigen Versuchs steht in vollkommener Uebereinstimmung mit der interessanten Beobachtung Henry's *) über die Einwirkung des Fünffach-Chlorphosphors auf Chloralalkoholat. Henry erhielt hierbei die Verbindung CCl₅—CHCl—OC₂H₅, deren Bildung sich unter der Annahme der Formel :

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 4, 101, 435.



für das Alkoholat direct ergibt, während sie sich bei Annahme der Formel :

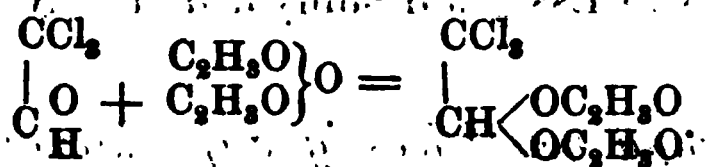


nur schwierig erklären liesse.

Das Rohproduct der Einwirkung von Chloracetyl auf Chloralalkoholat ist keineswegs reines Acetylchloralalkoholat; die Flüssigkeit beginnt vielmehr schon unter 100° zu sieden und das Thermometer steigt, ohne an irgend einer Stelle constant zu werden, bis circa 130° , sodann steigt es rapid und zeigt alsbald den Siedepunkt der reinen Substanz, welche schon nach 2- bis 3 maligem Rectificiren constant bei 198° siedet. Wir haben uns vergeblich bemüht, aus dem unter 130° siedenden Antheile der Flüssigkeit eine reine Verbindung zu erhalten; trotz sehr oft wiederholten Fractionirens zeigte sich nirgends ein constanter Siedepunkt; es schien uns endlich zwischen 100 und 105° das Thermometer am langsamsten zu steigen, wir fingen daher das bei dieser Temperatur Uebergehende für sich auf. Dasselbe löste sich zum Theil in Wasser und schien Chloral zu enthalten. Wir wuschen es daher anhaltend mit Wasser, trockneten über Chlorcalcium und analysirten es. Es wurden indessen keine für irgend eine wahrscheinliche Formel passenden Zahlen erhalten. (Gefunden C 30,48 pC., H 5,45 pC., Cl 40,94 pC.) Wir standen daher vorläufig von der Untersuchung dieses augenscheinlich als Nebenproduct, wenn auch in nicht unerheblicher Menge, auftretenden Gemisches von durch Fractioniren nicht trennbaren Substanzen ab und begnügten uns mit der Untersuchung des Hauptproductes, deren Ergebnisse oben mitgetheilt sind.

8) *Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Chloral.*

Nachdem uns die Darstellung des Acetyläthylchloralhydrats gelungen war, war es in hohem Grade wahrscheinlich, daß auch das Diacetylchloralhydrat, $\text{CCl}_3 - \text{CH} \begin{matrix} \text{OC}_2\text{H}_5\text{O} \\ \text{OC}_2\text{H}_5\text{O} \end{matrix}$, dessen Darstellung, wie oben angegeben, durch Behandlung von Chloralhydrat mit Chloracetyl nicht gelingt, existiren müsse. Wir haben daher nach einem anderen Wege zur Darstellung einer derartigen Substanz gesucht und dies ist uns vollständig gelungen, indem wir die Einwirkung des Essigsäureanhydrids auf wasserfreies Chloral untersuchten. Mischt man diese beiden Verbindungen im Verhältnisse ihrer Moleculargewichte, so findet weder in der Kälte noch bei gelindem Erwärmen irgend welche Reaction statt. Erhitzt man die Mischung indessen einige Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf 150°C. , so findet Vereinigung statt, nach der Gleichung :



Die Reaction verläuft ohne Bildung von Nebenproducten.

Der Röhreninhalt, welcher sich bei der Digestion hellgelb färbt (bei stärkerem Erhitzen, bis 170° , tritt Schwärzung ein), wird der fractionirten Destillation unterworfen, wobei zuerst etwas unverbundenes Chloral und Essigsäureanhydrid übergehen, bald aber steigt der Siedepunkt über 200° und nach einigen Rectificationen siedet das Product constant. Die so erhaltene Substanz ist das erwartete Diacetylchloralhydrat, $\text{CCl}_3 - \text{CH} \begin{matrix} \text{OC}_2\text{H}_5\text{O} \\ \text{OC}_2\text{H}_5\text{O} \end{matrix}$. Diese Verbindung bildet wie die vorige ein wasserhelles, mit Wasser nicht mischbares Oel, welches unzersetzt bei 221 bis 222°C. (uncorrigirt) siedet. Das specifische Gewicht desselben ist $1,422$ bei 11°C. (bez. auf Wasser von gleicher Temperatur). Sein Geruch ist dem der

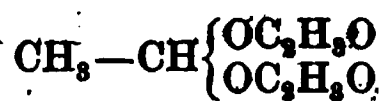
früher beschriebenen Verbindungen ähnlich, doch weniger angenehm. Kalilauge ist in der Kälte ohne Einwirkung, beim Kochen jedoch tritt sogleich der Geruch des Chloroforms auf.

0,3308 Grm. Substanz gaben 0,5603 AgCl und 0,0059 Ag.

0,8092 Grm. gaben 0,8239 CO₂ und 0,0790 H₂O.

	Berechnet		Gefunden
Cl ₃	106,5	42,68	42,47
C ₆	72	28,85	28,57
H ₇	7	2,81	2,84
O ₄	64	25,66	
	249,5	100,00.	

Die Bildung dieses Diacetyl-Trichloräthylidenglycols erfolgt in ganz entsprechender Art, wie die der analogen chlorfreien Verbindung. Bekanntlich erhielt Geuther*) das Diacetyläthylidenglycol:



durch Erhitzen von Essigsäureanhydrid und Aldehyd auf 180°.

4) Einwirkung von Eisessig auf Chloral. Isomeres Chloralhydrat.

Vermischt man Eisessig und wasserfreies Chloral, so findet Erwärmung statt. Lässt man die Flüssigkeit über Schwefelsäure verdunsten, so erhält man Krystalle, welche je nach den Versuchsbedingungen, namentlich der rascheren oder langsameren Verdunstung, entweder gewöhnliches oder ein neues isomeres Chloralhydrat sind.

Bei rascher Verdunstung wurde ein schön krystallisirender Körper erhalten, welcher durch Absaugen und sorgfältiges Abpressen gereinigt genau die Zusammensetzung des Chloralhydrats besitzt; derselbe schmolz bei 80° C., also 23° höher

*) Diese Annalen 106, 249.

als gewöhnliches Chloralhydrat, mit welchem er also isomer ist. Die Ausbeute ist nur gering.

0,2539 Grm. Substanz gaben 0,6375 AgCl und 0,0081 Ag.

0,1438 Grm. gaben 0,0782 CO₂ und 0,0231 H₂O.

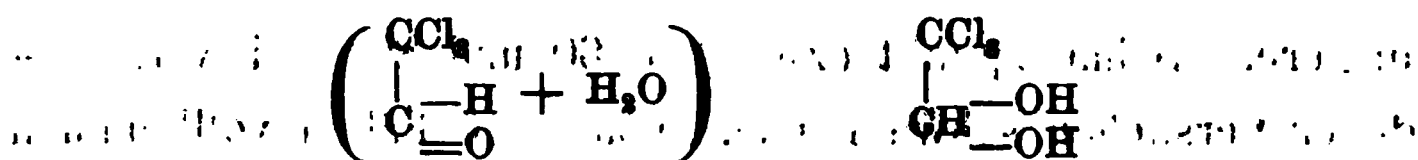
	Berechnet		Gefunden
Cl ₂	106,5	64,35	64,47
C ₂	24	14,50	14,83
H ₂	3	1,81	1,78
O ₂	32	19,84	
	165,5	100,00	

Bei langsamer Verdunstung wurden Krystalle von niedrigerem Schmelzpunkt (zwischen 60 und 80° bei verschiedenen Versuchen schwankend), in anderen Fällen vollkommen reines gewöhnliches Chloralhydrat (Schmelzpunkt 57° C.) erhalten. Es ist hiernach kaum zweifelhaft, daß das neue Chloralhydrat unter gewissen Bedingungen in das gewöhnliche überzugehen vermag.

Es warf sich zunächst die Frage auf, ob bei dieser Entstehung von Chloralhydrat die Essigsäure Wasser abgibt und in Essigsäureanhydrid übergeht. Diefs zu entscheiden scheint allerdings schwierig, denn offenbar läßt sich durch Destillation das Essigsäureanhydrid nicht neben Chloralhydrat nachweisen; da nämlich Chloralhydrat beim Verdampfen in Chloral und Wasser zerfällt, so würde natürlich das Essigsäureanhydrid durch das frei gewordene Wasser in Essigsäure übergehen. Es wurde daher in der Art auf Essigsäureanhydrid geprüft, daß man zu der Flüssigkeit Phenol brachte und gelinde erwärmte; war Essigsäureanhydrid zugegen, so mußte sich essigsäures Phenol bilden, während Eisessig auf Phenol bekanntlich nicht einwirkt. Es ergab sich auf diese Weise, daß Essigsäureanhydrid nicht gebildet wird. Denn als die mit Phenol erwärmte Masse in Wasser gegossen und mit verdünnter Kalilauge übersättigt wurde, schied sich ein Oel

ab, welches fast nur aus Chloroform bestand und sich im Wasserbade vollständig verflüchtigte. Auch beim Schütteln mit Aether gab die alkalische Flüssigkeit an diesen durchaus kein Acetylphenol ab.

Die Constitution zweier isomerer Chloralhydrate, die beide aus dem nämlichen Chloral $\text{CCl}_3\text{—CHO}$ entstehen, läßt sich, wenn man nicht Polymerie zu Hülfe nehmen will, wohl kaum anders erklären, als indem man das eine als *Krystallwasser-Verbindung*, das andere als *Trichloräthylidenglycol* auf-
faßt :



Doch wird sich dies durch das Experiment wohl kaum entscheiden lassen; denn da sich die neue Verbindung dem gewöhnlichen Chloralhydrat sehr ähnlich verhält, so wird dieselbe bei Einwirkung von Chloracetyl, Essigsäureanhydrid u. s. w. voraussichtlich zunächst in Chloral und Wasser zerfallen und daher dieselben Producte wie Chloral allein liefern. Bei der Schwierigkeit, genügende Mengen der neuen Verbindung zu erhalten, haben wir derartige Versuche bisher noch nicht anstellen können.

5.) Chloral und Trimethylamin.

Nähert man einen Tropfen wasserfreien und von Salzsäure befreiten Chlorals an einem Glasstabe wasserfreiem Trimethylamin, das in einer Kältemischung verflüssigt ist, so bilden sich in der Luft sofort dicke weiße Nebel, wie von Salzsäure und Ammoniak. Um die entstehende Verbindung zu untersuchen wurde wasserfreies Trimethylamin in einer Kältemischung in einem Glasrohr verflüssigt und vorsichtig frisch über Zinkoxyd destillirtes und so von Salzsäure befreites Chloral tropfenweise zugegeben. Jeder Tropfen bewirkt

ein prasselndes Geräusch und lebhaftes Aufkochen der Flüssigkeit; wenn nach Zufügung einer beträchtlichen Quantität Chloral weiterer Zusatz keine bemerkbare Reaction mehr veranlaßt, so ist der Röhreninhalt in eine blendend weisse feste Masse verwandelt, welche man nicht aus dem Rohr bringen kann, ohne es zu zertrümmern, und welche, wenn man die Glasstücke vorsichtig entfernt, vollkommen das Ansehen einer Stearinkerze gewährt. Zu unserm Erstaunen fanden wir, daß diese Substanz, wenn man sie durch Liegenlassen im Exsiccator von anhaftendem Trimethylamin befreit, *absolut frei von Stickstoff* ist. Aus dem Reactionsproduct läßt sich durch Ueberleiten eines Luftstromes das Trimethylamin wiedergewinnen. Bei öfterer Wiederholung dieses Versuches haben wir denn auch gefunden, daß kleine Mengen Trimethylamin viel größere Mengen Chloral in den festen Körper überzuführen vermögen.

Der neue Körper ist offenbar ein Gemenge mehrerer Substanzen, denn alle Lösungsmittel nehmen immer nur einen Theil desselben auf, indem sie, je nach ihrer Natur, entweder ein weisses amorphes Pulver, oder eine aufschwellende Gallerte zurücklassen, während die Lösung verschiedenartige Krystalle liefert. Nach der Bildungsweise dieses Körpers liegt der Gedanke nahe, daß derselbe ein Gemenge von polymeren Modificationen des Chlorals sei, und daß also das Trimethylamin, ähnlich wie nach A. W. Hofmann's Beobachtungen das Triäthylphosphin, polymerisirend wirken kam. Durch die Analyse liefs sich diefs freilich nicht direct nachweisen, denn die wie angegeben dargestellte Substanz ist durch eine klebrige Beimengung verunreinigt, die sie für die Analyse ungeeignet erscheinen läßt, und die man nur durch Lösungsmittel entfernen kann, welche aber ihrerseits, wie schon erwähnt, auf die Verbindung selbst verändernd einwirken. Daß indess

die Verbindung dem Chloral noch außerordentlich nahe steht, geht daraus hervor, daß sie mit alkoholhaltigem Aether das nämliche Product liefert, welches Chloral und Alkohol selbst erzeugen, nämlich gewöhnliches Chloralalkoholat. Extrahirt man nämlich die weiße Substanz mit alkoholhaltigem Aether, so scheidet die Lösung beim Verdunsten Krystalle von Chloralalkoholat ab. Die Analyse des so erhaltenen Alkoholats ergab:

0,2167 Grm. gaben 0,4579 AgCl und 0,0165 Ag.

0,2501 Grm. gaben 0,2237 CO₂ und 0,0928 H₂O.

Berechnet Gefunden

Cl ₃	106,5	55,04	54,82
C ₄	48	24,80	24,39
H ₇	7	3,62	4,09
O ₂	32	16,54	—
	193,5	100,00	

Das Alkoholat bildete die charakteristischen atlasglänzenden Spiefse, besaß den Schmelzpunkt 44 bis 46° C. und stimmte überhaupt in allen Eigenschaften mit dem bekannten Chloralalkoholat überein.

Darstellung und Untersuchung von krystallisirtem Xylol (Paradimethylbenzol);

von *Paul Jannasch*.

(Eingelaufen den 28. October 1878.)

Bei der Darstellung des chemisch reinen krystallisirenden Paraxylols aus krystallisirtem, bei $28,5^{\circ}$ schmelzendem Bromtoluol *) wurde das von Fittig und seinen Schülern verfolgte Verfahren in so fern modificirt, als die Zersetzung desselben mit Natrium und Jodmethyl nur in Benzollösung vorgenommen werden konnte. In ätherischer Lösung, selbst in sorgfältigst mit Wasser gewaschenem, wiederholt über Chlorcalcium und nachher über Na destillirtem Aether, tritt jedes Mal, trotz der besten Eiskühlung, die Reaction so momentan ein und beendet sich so rapid, daß man höchstens die Gefahr einer nicht gerade angenehmen Explosion des Kolbens im Abkühlungswasser läuft, geschweige denn auf irgendwie erträgliche Ausbeute an Kohlenwasserstoff rechnen darf. In Benzollösung **) dagegen tritt die Reaction bei mittlerer Zimmertemperatur ein, vollendet sich aber dann in verhältnißmäfsig kurzer Zeit; daher es rathsam ist, nie mehr als 50 Grm. Parabromtoluol ***) auf einmal zu methyliren. Es

*) Zeitschrift für Chemie 1871, 117.

**) Auf die Anwendung chemisch reinen Benzols legte ich besondere Sorgfalt. Nur ganz constant vom ersten bis zum letzten Tropfen bei 82° siedendes Product kam in Gebrauch.

***) Das krystallisirte Bromtoluol wurde nach seiner völligen Befreiung von flüssiger Verbindung geschmelzen, nach der Erstarrung in erbsengroße Stücke zerschlagen und dann mehrere Wochen über Schwefelsäure gestellt. Bemerkenswerth ist die bedeutende Kalte-

verläuft überhaupt in Benzollösung die Reaction genau unter denselben Verhältnissen, wie sie Fittig bei seinem Gemenge von Para- und Orthobromtoluol in ätherischer Lösung mit Jodmethyl und Natrium zusammen beobachtete.

Ihre Erklärung finden diese sich scheinbar widersprechenden Beobachtungen in dem Umstande, daß das Brom im Parabromtoluol sehr lose sitzt und mithin ungemein leicht durch Radicale austauschbar ist im Gegensatz zur 1,2-Stellung desselben in der Orthoverbindung, wo die unmittelbare Nähe der Methylgruppe stärkere Bindungsverhältnisse bedingt. Das in bekannter Weise behandelte und sehr sorgfältig fractionirte Reactionsproduct erstarrt, entsprechend abgekühlt, vollständig zu prachtvollen monoklinen Prismen, welche ich bei grösseren Mengen Material oftmals von Zolllänge bei einem Querdurchmesser von 5 MM. und mehr erhielt. Kleine sehr rasch erstarrte Mengen bilden harte klare Klumpen, spröde wie Eis. Das reine Paraxylol schmilzt bei $+15^{\circ}$ und siedet constant bei 136 bis 137° . Um den Siedepunkt recht genau zu controliren wurde absolut festes Product zum Ueberflufs noch einige Zeit in der Kälte zwischen Fließpapier geprefst, darauf einige Stunden über Schwefelsäure gelegt und nun destillirt. Der Kohlenwasserstoff siedete genau bei der angegebenen Temperatur.

0,4165 Grm. dieses Destillats gaben mit CuO verbrannt, 1,3825 CO_2 und 0,3525 H_2O .

	Berechnet	Gefunden
C	90,56	90,51
H	9,43	9,41

Entwicklung beim Vermischen von festem Bromtoluol mit Jodmethyl. Das Mischgefäß beschlägt mit Eis bei einer Temperaturerniedrigung bis auf -20° .

Mit der Ausbeute an Paraxylol konnte ich nicht besonders zufrieden sein; trotz aller erdenklichen Cautelen bei der Darstellung habe ich doch nie über 100 Grm. aus $\frac{1}{2}$ Kilo festen Bromtoluols erhalten. Als Nebenproduct erhielt ich nicht unbeträchtliche Mengen von krystallisirtem Ditolyl. Das krystallisirte Xylol giebt bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure die bei 173° schmelzende Paratoluylsäure *). Beim Nitriren mit rauchender Salpetersäure in der Kälte bilden sich die von Glinzer und Fittig (diese Annalen 136, 307) beschriebenen zwei Dinitroverbindungen. Glinzer und Fittig erhielten beim Nitriren ihres synthetischen Xylols zunächst ein Oel, Mononitroxylol nach ihrer Meinung, aus welchem nach einiger Zeit die festen Dinitroverbindungen herauskrystallisirten. Beim Nitriren des reinen Paraxylols habe ich aber stets von vornherein nur festes Product bekommen, indefs vermöchte ich eine Mononitroverbindung darin nicht nachzuweisen.

Die Reinheit der zwei bei 93° und 125° schmelzenden Dinitroverbindungen wurde durch volumetrische Bestimmung ihres Stickstoffgehaltes festgestellt.

0,1665 Grm. bei 93° schmelzender Verbindung gaben 21 CC. N, gemessen bei 19° C. und 756,75 Barometerstand, entsprechend 0,024 Grm. N.

Berechnet

Gefunden

14,28

14,41.

0,2294 Grm. bei 125° schmelzender Verbindung gaben 30,5 CC. N bei 21° und 750 Barometerstand = 0,08423 Grm. N.

Berechnet

Gefunden

14,28

14,92.

Es scheint sich demnach beim Behandeln des Paraxylols mit rauchender Salpetersäure unter den gewöhnlichen Ver-

*) Zeitschrift für Chemie 1871, 706.

hältnissen, ähnlich wie beim Mesitylen, wesentlich blofs Dinitroverbindung zu bilden. Ich beabsichtige indefs die Nitrierung noch einmal unter besonderen Vorsichtsmafsregeln zu wiederholen, um so zu einem reinen Mononitroxylol zu gelangen. Da der Theorie nach nur eine Mononitroverbindung entstehen und diese sehr wahrscheinlich ebenfalls wie alle bis jetzt bekannten reinen Abkömmlinge des Paradimethylbenzols krystallisiren wird, so wäre damit zugleich die Ausgangsverbindung zur Darstellung eines reinen krystallisirenden Xylidins gewonnen.



Läfst man recht allmählig zwei Molecule Brom zu einem Molecul Paraxylo unter guter Kühlung von aussen tröpfeln, so erhält man eine bei gewöhnlicher Temperatur flüssige, die Augen stark reizende Verbindung. Um dieselbe von den beigemengten, das Brom im Methyl enthaltenden Verbindungen zu reinigen, kochte ich das nur mit Wasser gewaschene Product einige Stunden am umgekehrten Kühler mit einer alkoholischen Lösung von Schwefelkalium. So erhält man nach dem Fractioniren eine ganz constant zwischen 199,5 und 200,5° destillirende Flüssigkeit, welche in einer Kältemischung resp. schon in Eiswasser absolut fest zu schneeweissen, prachtvoll glänzenden Blättern oder Tafeln, die sich mitunter in der krystallisirenden Flüssigkeit zu langen breiten Spießsen zusammenschieben, erstarrt. Ein in die schmelzende Masse eingesenktes Thermometer zeigt von Anfang bis zu Ende der langsam erfolgenden Schmelzung die constant bleibende Temperatur von + 10°. Die Constanz des Siede- wie Schmelzpunktes, im Verein mit dem einheitlichen Aeusseren der schönen

Verbindung, ließen einer etwaigen leisen Vermuthung, es hier mit einem Gemenge zweier isomeren festen Verbindungen zu thun zu haben, von vornherein wenig Raum, trotzdem der Schmelzpunkt der correspondirenden Monobromtoluolverbindung gegen 18° höher liegt. Unzweifelhafte Widerlegung fand diese reine Sicherheitsfrage durch die Oxydation des krystallisirten Bromxylols mit Chromsäure, indem hierbei nur eine Bromtoluylsäure entstand. Somit ist also durch die Monobromirung des krystallisirten Xylols ein directer Beweis für die Parastellung desselben geliefert, sowie ganz allgemein von der Richtigkeit unserer jetzigen theoretischen Vorstellung, wonach nur die Entstehung einer Monobromverbindung aus Paradimethylbenzol möglich war. Das Entstehen von nur einem Monobromxylol aus krystallisirtem Xylol und Brom steht in schönem Einklang mit den Versuchen von Hübner und Post (diese Annalen 169, 1) und der Annahme, daß das krystallisirte Bromtoluol die Paraverbindung sei.

Parabromtoluylsäure aus krystallisirendem Bromxylol;

von Paul Jannasch und A. Dieckmann.

Wir haben bei der Darstellung der Parabromtoluylsäure aus krystallisirendem Bromxylol die Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung der gewöhnlichen Behandlung mit einem Gemenge von zweckmäfsig verdünnter Schwefelsäure und saurem chromsaurem Kalk vorgezogen. Man löst zu diesem

Zweck 5 bis 10 Grm. Chromsäure in 100 Grm. Eisessig und tröpfelt das zu oxydirende Bromxylol, das man mit etwas Eisessig noch verdünnen kann, allmählig zu. Ein Theil der Verbindung oxydirt sich schon in der Kälte unter deutlich wahrnehmbarer freiwilliger Erwärmung der Flüssigkeit; die weitere Oxydation vollendet man durch ungefähr einstündiges mäßiges Erwärmen auf dem Wasserbade. Man fällt nun mit viel Wasser, destillirt das unzersetzt gebliebene Bromxylol mit den Wasserdämpfen ab, filtrirt nach dem Erkalten der Flüssigkeit die rückständige Säure, wäscht und trocknet sie. Die Parabromtoluylsäure ist leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in kaltem Wasser, schwierig nur in kochendem, woraus sie in kleinen glänzenden, constant bei 203,5 bis 204° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Sie sublimirt in glänzenden länglichen Blättern.

Parabromtoluylsaurer Baryum.

Es krystallisirt in kurzen haarfeinen, zu concentrisch gruppirten Krystallhäufchen vereinigten Nadeln. Der Schmelzpunkt der Säure aus drei hintereinander ausgeschiedenen Krystallisationen war stets derselbe; eben so wenig liefs sich an der letzten eingetrockneten Mutterlauge eine andere Krystallform auffinden. Wir haben das Salz, welches übrigens sehr schwer löslich ist in kaltem, bedeutend leichter dagegen in kochendem Wasser, wiederholt umkrystallisirt, aber nie irgendwie lange, harte oder einigermaßen compactere Nadeln erhalten können.

0,4770 Baryumsalz gaben bei 180° getrocknet 0,0587 H₂O und 0,1789 SO₄Ba.

	Berechnet		Gefunden
2 (C ₈ H ₇ BrO ₃)Ba	565	88,70	—
4 H ₂ O	72	11,30	11,25
	637	100,00	

	Berechnet		Gefunden
$2(\text{C}_8\text{H}_6\text{BrO}_2)$	428	75,75	—
Ba	137	24,25	24,14
	565	100,00.	

Parabromtoluylsaures Calcium.

Aus Doppelspathpulver dargestellt. Es krystallisirt in kurzen harten, zu baumförmig gruppirten Büscheln vereinigten Nadeln. Die letzten Mutterlaugen lieferten genau dieselben Krystalle wie die ersten. Das Kalksalz ist etwas leichter löslich als das Baryumsalz. Der Schmelzpunkt der aus verschiedenen Krystallisationen befreiten Säure hielt sich constant bei 203 bis 204°.

0,2422 Grm. Calciumsalz gaben bei 180° getrocknet 0,0265 H_2O und 0,0629 SO_4Ca .

	Berechnet		Gefunden
$2(\text{C}_8\text{H}_6\text{BrO}_2)\text{Ca}$	468	89,65	—
$3\text{H}_2\text{O}$	54	10,35	10,94
	522	100,00.	

	Berechnet		Gefunden
$2(\text{C}_8\text{H}_6\text{BrO}_2)$	428	91,45	—
Ca	40	8,55	8,48
	468	100,00.	

Aus den hier angeführten Thatsachen ist ersichtlich, daß das Parabromxylol bei seiner Oxydation mit Chromsäure nur eine Bromtoluylsäure liefert. Sie ist verschieden von der von Ahrens aus den gemengten Monobromverbindungen des käuflichen Xylols dargestellten Säure (vgl. Böttiger und Ramsay, diese Annalen 168, 260), dagegen identisch wahrscheinlich mit der von Landolph (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 5, 267) aus Bromcymol erhaltenen Bromtoluylsäure. Doch lassen wir diese Frage vorläufig noch offen, da uns das nöthige Material zur Darstellung einer reinen

Monobromnitrotoluylsäure leider momentan mangelte. Wir gedenken die Nitrirung einer gröfseren Menge Bromtoluylsäure später wieder aufzunehmen.

Bemerkt sei noch, dafs sich beim Nitriren des Parabromxylols eine Flüssigkeit bildet, aus der sich nach kurzer Zeit compacte prismatische Krystalle abscheiden. Zwischen Fließpapier abgepresst und aus Alkohol umkrystallisirt bilden dieselben lange, constant bei 70 bis 71° schmelzende Nadeln. Wir werden beide Verbindungen, die feste sowohl wie die flüssige, einem genaueren Studium unterwerfen.

Wir beabsichtigen überhaupt das Studium reiner Derivate des Paraxylols noch weiter zu verfolgen. Den Anfang dieser ausführlichen Untersuchung soll die reine Parasulfoxylolsäure machen, im Anschluß an die Einführung der Sulfilgruppe in das krystallisirende Monobromxylol. Die Möglichkeit der Darstellung eines reinen Xylidins wurde bereits gelegentlich der Besprechung der Nitroproducte des Paraxylols erwähnt.

Göttingen, im October 1873.



Ueber das Verhalten von Ozon und Wasser zu einander;

von *Em. Schöne*.

(Eingelaufen den 5. November 1873.)

Zur Entscheidung der Frage, ob Ozon von Wasser absorbiert wird, wurden in jüngster Zeit von verschiedenen Seiten Versuche angestellt. Carius *) fand, daß electrolytisches Sauerstoffgas, welches, zwei Bestimmungen zufolge, 0,929 und 1,211 Volumprocent Ozon (O_3) enthielt, beim Durchleiten durch Wasser von $+2$ bis $4^\circ C.$, diesem letzteren den Ozongeruch und alle charakteristischen Ozonreactionen ertheilt, und daß dabei 1000 CC. Wasser zwischen 0,0083 und 0,0109 Grm. oder 3,86 bis 5,11 CC. Ozon (O_3) absorbiren (bei einem Druck von 736 bis 743 MM.). Diese Versuche bestätigten also die Angabe Williamson's **), der zuerst ausgesprochen zu haben scheint, daß Ozon (durch Electrolyse erhalten) in Wasser löslich sei.

Rammelsberg ***) kam dagegen bei seinen vor Kurzem angestellten Versuchen zu dem Resultat, daß Ozon, erhalten 1) durch stille Entladung mittelst des Siemens'schen Apparates, und zwar sowohl in Sauerstoff als Luft, 2) durch Phosphor in Luft, 3) aus Baryumhyperoxyd durch Schwefelsäure, beim Durchleiten durch Wasser von gewöhnlicher Temperatur keine Flüssigkeit mit Ozonreactionen giebt.

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 5, 520.

**) Diese Annalen 54, 180.

***) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 6, 603.

Beim Studium einer andern wissenschaftlichen Frage war es für mich von Interesse, das gegenseitige Verhalten von Ozon und Wasser genauer festzustellen. Die Veröffentlichungen der beiden oben genannten Chemiker veranlassen mich, einige der hierher bezüglichen, von mir bereits vor einem Jahre angestellten Versuche mitzutheilen.

Bei diesen Versuchen habe ich mein Augenmerk nicht nur darauf gerichtet, was mit dem Wasser beim Durchleiten ozonisirten Sauerstoffs vor sich geht, sondern ich habe auch zu constatiren gesucht, ob und in welcher Weise das Wasser modificirend auf das Ozon einwirkt.

In Bezug auf die letztere Frage nimmt man an, daß das Ozon in Berührung mit Wasser sich *qualitativ* nicht verändert *), und meine Versuche haben nur bestätigen können, daß die Reactionen des mit Wasser behandelten ozonisirten Sauerstoffgases sich in Nichts von denjenigen des trocknen unterscheiden.

Dagegen liegen mehrere Angaben vor, nach denen das Wasser *vermindernd* auf den Ozongehalt eines Gases wirkt **). Es schien mir nicht ohne Interesse zu sein, festzustellen, ob diese Verminderung von trocken bereitetem Ozon beim Durchgange durch Wasser, oder in Berührung mit ihm in irgend einer gesetzmäßigen Weise stattfindet, ob beispielsweise der durch Wasser zum Verschwinden gebrachte Theil des Ozons

*) Ich lasse hier die Angaben Meißner's unberücksichtigt. Derselbe hält auch in seiner letzten, nach der Abhandlung von Engler und Nasse (diese Annalen 154, 215) erschienenen Schrift „Untersuchungen über die electriche Ozonerzeugung u. s. w., Göttingen 1871“ seine Ansicht über die Existenz des Antozons aufrecht (S. 9).

**) Andrews, Pogg. Ann. 98, 452; Andrews und Tait, daselbst 113, 252; Soret daselbst 131, 272; Meißner, neue Untersuchungen über den electricirten Sauerstoff, Göttingen 1869, S. 63 und 108.

zu der ganzen ursprünglich vorhanden gewesenen Menge desselben in einem bestimmten Verhältniss steht, oder nicht, sowie ob die durch Wasser bei gewöhnlicher Temperatur herbeigeführte Verminderung des Ozons von einer Raumveränderung, und eventuell von welcher, begleitet ist.

Bei einem Theil der Versuche, die zur Entscheidung dieser Fragen unternommen wurden, wurde gleichzeitig bestimmt, ob und in welchem Grade das Ozon vom Wasser bei gewöhnlicher Temperatur absorbiert wird.

Da ich bei meinen Versuchen zu Resultaten kam, die mit den von einigen Chemikern erhaltenen nicht ganz im Einklang stehen, so halte ich es für nöthig, mein Verfahren genau zu beschreiben.

Ich habe ausschließlich mit Ozon experimentirt, welches durch die sogenannte stille Entladung in trockenem Sauerstoffgase erhalten wurde. Dabei bediente ich mich in der Regel des v. Babo'schen Apparates *) [mit der Modification von Meissner **); doch wurde auch die Houzeau'sche Ozonisationsröhre ***). benutzt. Der Ruhmkorff'sche Inductionsapparat, der zu diesen Versuchen diente, wurde gewöhnlich durch drei Bunsen'sche Elemente in Thätigkeit gesetzt; die Schlagweite der Funken betrug in diesem Falle, je nach der Stärke der Säuren in den Elementen, zwischen 3 und 4 Cm.

An die Enden meiner Ozonisationsröhren waren enge Glasröhren angeschmolzen und so gebogen, dass sie ein auf der Längsachse des Apparates lothrecht stehendes enges U darstellten. Die Röhren, welche mit dem Ozonisationsapparat in Verbindung gesetzt wurden, waren zum Theil mit eben

*) Diese Annalen Suppl. 3, 267 Anm.

**) Neue Untersuchungen 1869, S. 16.

***) Compt. rend. 34, 256.

solchen U-förmigen Ansätzen versehen, in welchem Fall die Verbindung dadurch erreicht wurde, daß die bezüglichen Röhrenenden bis nahe an die Ausströmungs- resp. Einströmungsöffnung in Quecksilber getaucht, über die nahe an einander befindlichen Oeffnungen aber Reagensgläser gestülpt wurden; oder, wenn die zu verbindende Röhre einen hinreichend großen Durchmesser besaß, so wurde das mit der Ozonisationsröhre zu verbindende Ende senkrecht nach unten gebogen und über die aus dem Quecksilber hervorragende Ausströmungsöffnung gestülpt.

Quecksilber verhält sich allerdings nicht ganz indifferent gegen Ozon *); wenn jedoch bei der eben erwähnten Verbindung die mit dem *trockenen*, ozonisirten Gase in Berührung befindliche Oberfläche des Quecksilbers sich einmal mit einer Oxydschicht bedeckt hat, so kann das weitere Ueberleiten von ozonisirtem Gase geschehen, ohne daß sich der Ozongehalt desselben in einer bei meinen Versuchen in Betracht kommenden Weise verminderte, wovon ich mich durch besondere Controlversuche überzeugt habe.

Wenn es sich bei den in Rede stehenden Versuchen um Erreichung exacter Resultate handelt, so darf man nicht mit Sauerstoff arbeiten, der Stickstoff enthält, geschweige denn mit Luft. Daß der Stickstoff von Ozon bei Gegenwart von Wasser zu Salpetersäure oxydirt wird, dafür liegen mehrere Zeugnisse vor **). Wenn daher in den Fällen, wo man

*) Siehe darüber: Meissner, neue Untersuchungen 1869, S. 110; Andrews und Tait, Pogg. Ann. **111**, 259; v. Babo und Claus, diese Annalen Suppl. **3**, 305.

) Siehe darüber: Schönbein, Mém. sur l'ozone 1849; Andrews, Pogg. Ann. **90, 452; Andrews und Tait, daselbst **111**, 278; Meissner, Untersuchungen über den Sauerstoff 1863, S. 124 ff.; v. Babo, diese Annalen Suppl. **3**, 294; Meissner, neue Untersuchungen 1869, S. 63; Houzeau, Compt. rend. **70**, 1286.

ozonisirte *Luft* auf Wasser wirken liefs, im letzteren sich kein Ozon nachweisen liefs *), so erklärt sich diefs dadurch, dafs es von dem durchstreichenden Stickstoff sogleich vernichtet wird. Aber auch in den Fällen, in welchen verschiedene Forscher bei Anwendung von angeblich reinem Sauerstoff keine Absorption des in demselben erzeugten Ozons durch Wasser nachweisen konnten, ist es nicht unwahrscheinlich, dafs diefs negative Resultat einem Gehalt des Sauerstoffs an Stickstoff zuzuschreiben ist, wenigstens dann, wenn, wie diefs wohl gewöhnlich der Fall gewesen sein wird, dieser „reine“ Sauerstoff in einem mit Wasser gefüllten Gasometer gesammelt und aufbewahrt war. Ich habe dergleichen Gasometer mehrfach mit Sauerstoff (aus KClO_3 und MnO_2) unter Beobachtung aller nur möglichen Vorsichtsmafsregeln gefüllt; ich fand aber immer, dafs das Gas nach einigem Stehen Stickstoff enthielt, dessen Gehalt sich, wie diefs a priori zu erwarten war, in dem Mafse vermehrte, als beim Gebrauch des Gases Wasser (dessen Berührung mit der Atmosphäre doch nicht zu vermeiden ist) in den Gasometer eingeführt wurde. In mehreren, zu verschiedener Zeit ausgeführten eudiometrischen Bestimmungen ergab sich in dem Gase ein Gehalt an Stickstoff von 1 bis 2,2 Volumprocenten. Meine unten anzuführenden Versuche haben gezeigt, dafs bei einem solchen Gehalt an Stickstoff in einem an Ozon ziemlich reichen Gase (mit 5,2 bis 5,6 Gewichtsprocent Ozon O_3) Wasser weit weniger Ozon absorbirt, als unter sonst gleichen Umständen bei einem von Stickstoff völlig freien Gase. Die Autoren,

*) Williamson, der die Absorption von electrolytischem Ozon durch Wasser beobachtete, erwähnt ausdrücklich, dafs durch Phosphor in Luft erhaltenes Ozon dem Wasser seinen Geruch und seine Reactionen nicht ertheilt. (Diese Annalen 54, 130.)

welche fanden, daß Ozon von Wasser nicht absorbiert wird, gaben leider nicht an, wie reich an Ozon das Gas gewesen ist, mit welchem sie experimentirt haben. Wenn aber, wie dies wohl wahrscheinlich ist, ihr Gas arm an Ozon war, so konnte ein Gehalt an Stickstoff von etwa 2 pC. wohl im Stande sein, die Absorption des Ozons im Wasser entweder ganz zu verhindern, oder in einem solchen Maße zu vermindern, daß ein Nachweis nicht mehr möglich war *).

In denjenigen meiner Versuche, welche ich als entscheidend betrachte, habe ich daher Sauerstoff der Ozonisierung unterworfen, der frei von Stickstoff war. Ich erhielt ihn durch Electrolyse und verfuhr in folgender Weise.

Der Electrolyt (1 Vol. chemisch reiner Schwefelsäure und 5 Vol. Wasser) befand sich in einem Kochkolben von 3 Liter Inhalt. Das sich entwickelnde Sauerstoffgas wurde zur Reinigung direct aus dem Electrolyten durch ein System von Röhren geleitet, die, unter Vermeidung jeglicher organischen Substanz, in der oben beschriebenen Weise durch Quecksilber verbunden waren, und concentrirte reine Schwefelsäure, körnigen Natronkalk und Chlorcalcium enthielten. Von da trat das Gas in die Ozonisationsröhre.

Um sicher zu sein, daß das electrolytische Sauerstoffgas ganz frei von Stickstoff sei, wurde vor jedem als entscheidend betrachteten Versuch zunächst durch den Electrolyten viele Stunden ein kräftiger Strom (durch 8 bis 10 Bunsen'sche

*) Der Umstand, daß bei ozonarmen Gasen die Absorptionsgröße des Ozons in Folge der Geringfügigkeit des partiären Drucks desselben so klein werden kann, daß die absorbirte Menge nicht mehr nachweisbar ist, worauf Carius in seinem von Rammelsberg (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 6, 604) mitgetheilten Brief hinweist, liefert eine weitere Erklärung dafür, daß von einigen Experimentatoren die Löslichkeit des Ozons in Wasser nicht constatirt werden konnte.

Elemente) geleitet, das sich entwickelnde Sauerstoffgas, circa 20 Liter, aber durch den Apparat geführt *). Sodann wurde der Electrolyt bis zum Sieden erhitzt und etwa $\frac{1}{2}$ Stunde darin erhalten, während welcher Zeit der Strom unterbrochen wurde. Während des darauf folgenden Erkalts wurde aber der galvanische Strom wieder durchgeführt, und zwar ohne Unterbrechung, wiederum längere Zeit, bis zu dem Beginn des Versuchs selbst. Alles von Anfang dieser Operation an entwickelte Sauerstoffgas durchstrich auch das Wasser, welches zu den Absorptionsversuchen vorgelegt wurde; dies geschah, um aus dem letzteren den darin enthaltenen Stickstoff zu verdrängen.

Wenn man auf diese Weise nun auch versichert sein konnte, daß das Sauerstoffgas durch Stickstoff nicht verunreinigt war, so enthielt es doch Wasserstoff. In drei zu verschiedenen Zeiten ausgeführten Bestimmungen erhielt ich einen wechselnden Gehalt, nämlich 1,8, 2,1, 2,9 Volumprocent Wasserstoff. Eine solche Verunreinigung ist aber bei den in Rede stehenden Versuchen ohne Bedeutung, weil, den hierüber vorhandenen Angaben **) zufolge, Ozon und Wasserstoff nicht aufeinander wirken.

Methode der Ozonbestimmung. — Um das Ozon, sowohl im Gase als in wässriger Lösung quantitativ zu bestimmen, liefs man in beiden Fällen auf dasselbe zunächst eine neutrale Lösung von (jodatzfreiem) Jodkalium einwirken, schüttelte und setzte sodann zu der erhaltenen gelben oder braunen Lösung so viel verdünnter, chemisch reiner Schwefelsäure,

*) Ueber die Schwierigkeit, den an den Gaswänden adhärenden Stickstoff völlig zu entfernen, siehe Houzeau, Compt. rend. 70, 89.

**) Schönbein, über die Erzeugung des Ozons auf chemischem Wege, Basel 1844, S. 57.

bis die Flüssigkeit eben sauer reagierte. Das ausgeschiedene Jod wurde darauf mit Natriumhyposulfit titriert.

A. Versuche über die Verminderung des trocken bereiteten Ozons beim einfachen Sammeln des ozonisirten Gases über Wasser.

1. Versuch. — Aus Kaliumchlorat und Braunstein erhalten, in einem Gasometer aufbewahrter Sauerstoff wurde nach der Reinigung durch Kalilauge, Natronkalk, Schwefelsäure und Chlorcalcium, nach längerem Durchleiten durch den ganzen Apparat, vermittelt einer Houzeau'schen Röhre der Ozonisation unterworfen, wobei die Schlagweite der Funken am Ruhmkorff 3,5 CC. betrug.

Zur Bestimmung der im trockenen Gase enthaltenen Menge Ozon trat das Gas aus der Ozonisationsröhre unmittelbar in eine mit Jodkalium gefüllte Kugelhöhre, aus welcher es, desozonisirt, behufs Messung in einen in einer pneumatischen Wanne befindlichen Literkolben geführt wurde. Der letztere wurde über die Oeffnung der Gasleitungsröhre in dem Moment gebracht, in welchem das Ozonisiren des in einem ununterbrochenen und constanten Strome durchgeleiteten Gases begann. Die Unterbrechung des Ozonisirens erfolgte in dem Augenblick, in welchem genau ein Liter im Kolben angesammelt war. Sodann wurde das Durchleiten des nicht ozonisirten Gases so lange fortgesetzt, bis man sicher sein konnte, dass alles Ozon aus der Ozonisationsröhre in die Jodkaliumlösung getrieben war.

2. Versuch. — Derselbe begann unmittelbar nach Beendigung des vorstehenden. Die Einrichtung und die Umstände waren genau dieselben, jedoch mit folgenden Abänderungen: 1) das ozonisirte Gas wurde, ohne vorher durch Jodkalium desozonisirt zu werden, direct in den in der pneuma-

tischen Wanne *) befindlichen Literkolben geleitet; 2) die Geschwindigkeit des Gasstroms war ein wenig gröfser; 3) der Kolben wurde über die Ausströmungsöffnung der Gasleitungsröhre erst dann gebracht, nachdem einige Zeit bereits ozonisirtes Gas ausgetreten war, und in dem Augenblick entfernt, als genau ein Liter sich angesammelt hatte. Sodann wurde das im Kolben befindliche Ozon bestimmt.

Aus den beiden vorstehenden Versuchen, deren Data in Tabelle A. (siehe weiterhin) mitgetheilt sind, ergab sich, dafs trockenes ozonisirtes Sauerstoffgas, welches vor der Berührung mit Wasser 7,05 Gewichtsprocent oder 4,70 Volumprocent Ozon (O_3) enthält, nach dem einfachen Aufsammeln in einer Wasserwanne nur noch einen Ozongehalt von 5,45 Gewichtsprocent oder 3,64 Volumprocent zeigt, dafs also vom trockenen Ozon bei dieser Operation 22,7 pC. vernichtet werden.

Dieser Schluss ist jedoch als ein der Wahrheit nur sich nähernder zu betrachten, 1) weil im zweiten Versuch das Gas durch die Ozonisationsröhre etwas schneller durchging, das trockene Gas also etwas weniger Ozon enthalten mußte **), als im ersten, 2) weil zwischen den beiden Bestimmungen doch ein gewisser Zeitraum lag, während dessen auch die

*) Es versteht sich von selbst, dafs hier wie in allen Versuchen die Wanne ein Glasgefäß war. Dieselbe ebenso wie die Sammelkolben wurden immer mit destillirtem Wasser gefüllt, durch das längere Zeit Ozon geleitet war und das den Geruch desselben angenommen hatte. Man konnte so sicher sein, dafs diese Wasser keinen Stickstoff enthielt.

**) Ich habe durch zahlreiche Beobachtungen gefunden, dafs man unter sonst gleichen Umständen einen desto gröfseren Ozongehalt bekommt, je langsamer das Sauerstoffgas die Ozonisationsröhre durchstreicht. (S. beispielweise Tabelle C.)

übrigen Versuchsbedingungen sich möglicherweise hätten ändern können, endlich 3) aber auch deshalb, weil das Gas stickstoffhaltig war.

Zur Erreichung exacterer Resultate wurde electrolytisches Sauerstoffgas angewandt und wie folgt verfahren.

Fig. 1.



Mit der Ozonisationsröhre wurde vermittelt Quecksilber eine Röhre von der in Fig. 1 angedeuteten Form (ich werde sie der Kürze wegen T-Röhre nennen) verbunden, der Art, daß der mittlere, weitere Schenkel b über den betreffenden, in Quecksilber befindlichen Röhrenansatz gestülpt wurde. Die beiden seitlichen U-förmigen engen Röhrenansätze a und c konnten in bekannter Weise mittelst Quecksilber gleichzeitig mit zwei Gasleitungs- oder Absorptionsröhren in Verbindung gesetzt werden. Man hatte es also in seiner Gewalt, das ozonisirte Gas gleichzeitig oder abwechselnd nach zwei Richtungen zu leiten.

Die eine Seite der T-Röhre wurde in Verbindung gesetzt mit einer Gasleitungsröhre, die in Jodkaliumlösung tauchte. Letztere befand sich in einem engen hohen Fläschchen, das auf einem Stativ höher oder niedriger gestellt werden konnte. Von der anderen Seite der T-Röhre wurde das Gas in die Wanne geführt, in welcher es in Kolben gesammelt wurde. Das Wasserniveau in der Wanne wurde durch eine besondere Vorrichtung dauernd auf gleicher Höhe erhalten.

Um das Gas abwechselnd einerseits in die Wanne, andererseits in die Jodkaliumlösung leiten zu können, wurde von letzterer in das genannte Fläschchen ein solches Volum gegossen, daß bei Hebung desselben die Zuleitungsröhre tiefer in die Flüssigkeit tauchte, als die Gasleitungsröhre auf der anderen Seite in das Wasser der Wanne; in diesem Fall war

das Gas gezwungen durch die Wanne zu entweichen. Wollte man es dagegen durch die Jodkaliumlösung gehen lassen, so brauchte man nur das Fläschchen mit dieser so weit herabzulassen als nöthig war, um das zugehörige Zuleitungsrohr weniger tief eintauchen zu lassen, als das andere Rohr in die Wanne.

So wurde das ozonisirte Gas abwechselnd genau je fünf Minuten lang (oder auch eine geringere Zeit) einerseits in die Jodkaliumlösung (zur Bestimmung des Ozons im trockenen Gase), anderseits in die Wanne (zur Sammlung in den Mefskolben) geleitet. Ich habe mich durch Controlversuche überzeugt, dafs man auf diese Weise auf beiden Seiten sehr annähernd nicht nur gleiche Gasvolumen, sondern auch gleiche Ozongehalte in denselben bekommt.

Zur genaueren Volumbestimmung wurden hier (und überhaupt in allen genaueren Versuchen) Kolben angewendet, die etwa $\frac{1}{2}$ Liter fafsen, auf ihrem langen engen Halse eine Millimetertheilung trugen und sorgfältig calibriert waren. Sie besaßen genau eingeschliffene Stöpsel.

Vor dem Versuch wurde das ozonisirte Gas längere Zeit nach beiden Richtungen durchgeleitet unter denselben Umständen, wie beim Versuch selbst.

Beim Versuch selbst wurde in eben angegebener Weise das ozonisirte Gas im Ganzen je c. *) Minuten lang in den Kolben sowohl wie in die Jodkaliumlösung geführt. Dann erfolgte die Messung des Gases im Kolben, die Behandlung eben desselben mit Jodkalium und schliesslich die Titrirung des ausgeschiedenen Jods sowohl im Kolben als im Fläschchen.

Die Data von drei in dieser Weise ausgeführten Versuchen sind unter Nr. 3, 4 und 5, zugleich mit denjenigen der ersten beiden Versuche, mitgetheilt in folgender Tab. A.

*) Siehe Tabelle A.

Tabelle A.

Nr. des Ver- suchs	T $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ Grm.	m		Ba MM.	t °C.	Na MM.	Ni MM.	V CC.	Vr CC.	c Min.
		τ CC.	ρ CC.							
1.	0,005044	94,8	—	736,1	20,3	—	—	1000	878,5	80
2.	"	—	73,2	736,1	20,3	—	—	1000	878,5	75
3.	"	59,4	44,1	743,9	19,7	132,0	68,0	501,8	444,7	47
4.	"	59,6	45,2	743,9	19,8	126,0	68,5	500,0	451,2	45
5.	"	47,2	34,9	751,4	20,7	132,0	27,6	495,3	439,5	43

In dieser Tabelle bedeutet :

T = Titer einer Lösung von unterschwefligsaurem Natrium, ausgedrückt durch die Jodmenge, die einem CC. entspricht.

m = Anzahl der bei den maßanalytischen Bestimmungen verbrauchten CC. der Titerflüssigkeit.

τ deutet an, daß das titrirte Jod von im trockenen Gase enthaltenen Ozon ausgeschieden ist.

ρ deutet an, daß das titrirte Jod von Ozon nach dem Durchgange durch Wasser ausgeschieden ist.

Ba = Barometerstand, red. auf 0°.

t = Temperatur des Gases.

Na = Aeußeres Wasserniveau am Halse des calibrirten Kolbens.

Ni = Inneres Wasserniveau im Halse desselben.

V = Volum des Gases, beobachtet.

Vr = Dasselbe, trocken und reducirt auf 0° und 760 MM.

c = Anzahl der Minuten, welche die Entwicklung des zu jedem einzelnen Versuch dienenden Gasvolums erforderte.

Ueber die aus diesen Versuchsdaten sich ergebenden Rechnungsergebnisse siehe Tabelle C.

B. Versuche über die Verminderung des trocken bereiteten Ozons beim längeren Durchleiten durch Wasser, sowie zugleich über die Absorption des Ozons durch Wasser von Zimmertemperatur.

Diese Versuche hatten im Allgemeinen dieselbe Einrichtung, wie die bisher beschriebenen, nur war zwischen das

Ozonisationsrohr, resp. den einen Schenkel der T-röhre, und die Wasserwanne eine mit Wasser gefüllte gläserne Absorptionsröhre eingeschaltet.

Letztere hatte eine Länge von 1 Meter und einen inneren Durchmesser von 0,016 Meter; sie erhielt beim Versuch eine solche Lage, daß sie mit dem Horizont einen sehr spitzen Winkel bildete. An das untere, der Ozonisationsröhre zugewendete Ende, war eine engere Glasröhre angeschmolzen, zunächst schräg nach oben, dann aber wieder senkrecht nach unten gebogen; der senkrechte Schenkel war glockenförmig erweitert zum Behuf der Verbindung des Ganzen mit der Ozonisations- oder der T-röhre; natürlich mit Hilfe von Quecksilber. An das obere, der Wanne zugekehrte Ende des Absorptionsrohrs war ebenfalls eine schräg nach unten gebogene Gasleitungsröhre angelöthet, welche die Bestimmung hatte, das durch das Absorptionswasser durchgegangene Gas in den in der Wanne befindlichen Meßkolben zu führen. Jede der Gasblasen, deren mittleres Volum 0,34 CC. betrug, brauchte zum Durchgange durch das Absorptionswasser, welches die Röhre zu etwa $\frac{3}{4}$ anfüllte, je nach der Neigung derselben 7 bis 10 Sekunden.

Bei den Versuchen Nr. 6 und 7, bei denen aus Kaliumchlorat und Braunstein erhaltenes und im Gasometer aufbewahrtes, also stickstoffhaltiges Sauerstoffgas angewendet wurde, befand sich die Absorptionsröhre in unmittelbarer Verbindung mit der Ozonisationsröhre. Es wurden in jedem der beiden Versuche 6 Liter ozonisiertes Gas durch das Absorptionswasser geleitet. Jedes Liter des durchgegangenen Gases wurde in der Wanne einzeln aufgefangen und sogleich das darin noch vorhandene Ozon bestimmt. Zur Vergleichung des so gefundenen Ozongehalts mit demjenigen des trockenen Gases wurde unmittelbar nach Fortnahme der Absorptionsröhre, nach Möglichkeit unter denselben Umständen, ein Liter ozoni-

sirtes Gas, direct in Jodkaliumlösung geleitet, und das ausgeschiedene Jod titirt.

Zur Prüfung des in der Absorptionsröhre erhaltenen Ozonwassers wurde dasselbe sofort nach Beendigung des Durchleitens, zum Behuf der Bestimmung seines Volums, vorsichtig in einen Messcylinder gegossen, worauf sogleich die Ozonbestimmung vorgenommen wurde.

Die so angestellten Versuche, deren Data unter Nr. 6 und 7 in Tabelle B. mitgetheilt sind, konnten aus erörterten Gründen nur approximative Resultate geben.

Bei einem folgenden Versuch, Nr. 8, wurde electrolytisches Sauerstoffgas angewendet und das ozonisirte Gas in größerer Menge durch das Absorptionswasser geleitet, im Uebrigen aber wie eben beschrieben verfahren. Auch hier ist die Bestimmung des Verlustes an Ozon beim Durchgange durch Wasser nur als approximativ zu betrachten.

Genauere Resultate wurden bei den in den Tabellen unter Nr. 9 und 10 angeführten Versuchen erhalten. Bei ihnen wurde ebenfalls mit electrolytischem Sauerstoff gearbeitet und das Verhältniß der Ozonmengen vor und nach dem Durchgange durch Wasser unter Zuhülfenahme der T-röhre bestimmt. Sie hatten genau die Einrichtung, wie die Versuche Nr. 3, 4 und 5, nur war zwischen die T-röhre und die Wanne die Wasserabsorptionsröhre eingeschaltet. Das Absorptionswasser vom Versuch Nr. 9 blieb im Apparat über Nacht stehen und diente dann von Neuem zum Durchleiten bei Versuch Nr. 10.

Die bei dieser Gruppe von Versuchen erhaltenen Beobachtungsdata sind in Tabelle B. zusammengestellt.

Tabelle B.

Nr. des Ver- suchs	T $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ Grm.	m			Ba MM.	t. °C.	Na MM.	Ni MM.	V CC.	Vr CC.	c Min.
		τ CC.	ρ CC.	$\omega^1)$ CC.							
6.	0,005044	68,8	50,5 ²⁾	0,8	738,6	23,3	—	—	1000	869,7	38 ³⁾
7.	"	74,8	51,6 ²⁾	1,76	740,3	21,7	—	—	1000	878,9	45 ²⁾
8.	"	67,5 ³⁾	40,5 ⁴⁾	2,4	741,5	18,2	—	—	1000	895,5	47,5 ⁵⁾
9.	"	64,2	36,1	2,55	754,8	19,2	185,0	35,0	502,2	451,2	66
10.	"	92,1	48,4		752,2	19,1	132,8	53,8	506,2	454,5	98

Bemerkungen zu vorstehender Tabelle.

1) ω deutet an, dass m CC. Natriumhyposulfitlösung zum Titrieren des vom Wasser absorbirten Ozons verbraucht sind. (Das jedesmal angewendete Volum des Absorptionswassers ist in Tabelle C. angegeben.)

2) Mittel aus 6 Bestimmungen.

3) " " 3

4) " " 5

5) " " 8

Die Bedeutung der übrigen Zeichen siehe bei Tabelle A.

Die Rechnungsergebnisse, welche sich aus den in den Tabellen A. und B. angegebenen Versuchszahlen ergeben, sind in folgender Tabelle C. zusammengestellt.

Tabelle C.

Nr. des Ver- suchs.	Herkunft des der Ozo- nierung unterwor- fenen Sauer- stoffs.	Zeit des Durch- gangs von 1 CC. (red. auf 0° und 760 MM.) trocke- nen Gases durch irgend einen Quer- schnitt des Apparats.	Ozongehalt (O ₃) des Gases.				Ver- lust an Ozon beim Durch- gänge durch Was- ser.	Tempera- tur des Absorp- tionswas- sers, resp. d. Wass. der Wanne.	Baro- meter- stand, reduc. auf 0°.	Volum des ange- wändten Absorp- tions- wassers.	Gesamt- menge des durch- geleiteten ozonisir- ten Gases.	Gehalt des Ozonwassers an O ₃ in 1000 CC.		
			Vord. Durchl. d. Wasser.		Nachd. Durchl. d. Wasser.							Nach Gew.	Nach Vol.	
			Nach Gew.	Nach Vol.	Nach Gew.	Nach Vol.								
Secunden	pC.	pC.	pC.	pC.	pC.	°C.	MM.	CC.	CC.	Grm.	CC.	Grm.	CC.	
1.	Aus KClO ₃ und MnO ₂	5,46	7,05	4,70	—	—	22,7	20,3	736,1	—	—	—	—	—
2.	"	5,12	—	—	5,45	3,64	25,9	19,7	743,9	—	—	—	—	—
3.	Electrolytisch	6,34	8,72	5,81	6,46	4,31	23,9	19,8	743,9	—	—	—	—	—
4.	"	5,98	8,61	5,71	6,55	4,37	25,6	20,0	751,4	—	—	—	—	—
5.	"	5,87	6,99	4,66	5,21	3,47	26,6	23,3	738,6	145	6000	0,0053	2,47	
6.	Aus KClO ₃ und MnO ₂	2,62	5,19	3,46	5,81	2,54	31,0	21,7	740,3	150	6000	0,0112	5,22	
7.	"	3,07	5,57	3,71	5,86	2,57	39,3	18,2	741,5	121,5	9000	0,0189	8,81	
8.	Electrolytisch	3,18	4,93	3,29	2,99	1,99	48,9	19,2	754,8	—	—	—	—	—
9.	"	8,78	9,19	6,13	5,25	3,50	45,3	19,1	752,2	134,1	2000	0,0181	8,44	
10.	"	12,94	12,95	8,63	7,08	4,72	—	—	—	—	—	—	—	—

Die *Ergebnisse* der bisher mitgetheilten Versuche lassen sich in Folgendem zusammenfassen.

1. *Ozon wird beim Durchleiten durch Wasser theilweis zerstört. Beim einfachen Sammeln ursprünglich trocknen, ozonisirten Sauerstoffgases in einer Wasserwanne wird das in ihm enthaltene Ozon ungefähr um den vierten Theil vermindert. Bei längerem Durchleiten durch Wasser ist der Ozonverlust größer. Eine Gesetzmäßigkeit in der Abnahme des Ozongehalts existirt nur in so fern, als der Ozonverlust ein desto bedeutenderer ist, je längere Zeit und mit je größerer Oberfläche das Gas mit dem Wasser in Berührung ist.*

Die Unterschiede in den Ozonverlusten bei den unter Nr. 6 bis 10 mitgetheilten Versuchen erklären sich dadurch, daß die Absorptionsröhre eine verschiedene Neigung gegen den Horizont hatte. Je steiler sie aufstieg, je schneller also das Gas sie passirte, eine desto geringere Ozonabnahme wurde erhalten.

2. *Ozon wird von Wasser in ziemlich bedeutendem Maße absorbirt und zwar auch von Wasser von Zimmertemperatur. Das beobachtete Maximum war 0,0189 Grm. oder 8,81 CC. (reducirt) Ozon (O_3) im Liter (bei $18,2^\circ C.$ und 741,5 MM. Druck, sowie bei einem Gehalt von 4,93 Gewichtsprocenten O_3 im trockenen Gase). Daß in Versuch 10, trotz bedeutend größerem Ozongehalte im trockenen Gase, nicht mehr Ozon vom Wasser absorbirt wurde, als in Versuch 8, kann dadurch erklärt werden, daß weit weniger Gas durch das Wasser geleitet war, das letztere also wahrscheinlich mit Ozon nicht gesättigt war.*

Bei den Versuchen von Carius *) war der Ozongehalt des Gases weit geringer als bei mir, folglich der partiäre

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 5, 525.

Druck kleiner, woraus sich der (trotz bedeutend niedrigerer Temperatur) geringere Gehalt seines Ozonwassers erklärt.

3. Beim Durchleiten trockenen ozonisirten Sauerstoffgases durch Wasser wird weit mehr Ozon aus dem Gase zum Verschwinden gebracht, als gleichzeitig vom Wasser absorbiert wird. *Die Verminderung des Ozongehalts ist also nicht oder nur sehr unbedeutend bedingt durch die Absorption, sondern ist als eine Folge der zerstörenden Einwirkung des Wassers zu betrachten.*

Bei Gelegenheit dieser Versuche wurde ferner auch constatirt :

4. *Ozon oxydirt Wasser nicht zu Wasserstoffhyperoxyd.* Die Abwesenheit des letzteren wurde bewiesen durch 1) Kaliumpermanganat, 2) Jodkalium und Eisenvitriol, 3) Guajakinctur und Eisenvitriol, 4) Chromsäure und Aether. Ich erhielt auch dann kein Wasserstoffhyperoxyd, wenn das ozonisirte Gas Stickstoff (etwa 2 pC.) enthielt. v. Babo *) giebt an, daß in den Nebeln, die beim Durchgange stickstoffhaltigen ozonisirten Gases durch Wasser auftreten, Wasserstoffhyperoxyd vorkomme. Ich kann dieß nicht bestreiten, da ich die Nebel nicht untersucht habe. Im Wasser selbst jedoch habe ich die Gegenwart desselben nachweisen können.

Dem, was von Carius über die Eigenschaften des Ozonwassers mitgetheilt ist, habe ich Nichts hinzuzufügen. Erwähnen möchte ich jedoch die interessante Beobachtung, daß Ozon ohne zerstört zu werden einige Zeit der Haut des menschlichen Körpers anhaftet. Wenn ich, was bei meinen Versuchen häufig vorkam, in dem Wannenwasser, durch welches längere Zeit Ozon geleitet war, manipulirt hatte, so zeigten meine Hände den deutlichsten Geruch nach Ozon, der sich erst nach einer viertel bis halben Stunde verlor. Dieß erinnert

*) Diese Annalen Suppl. 2, 294.

an eine Beobachtung H o u z e a u's *), nach der Ozon poröse Körper wie Flanell und andere Gewebe durchdringt und ihnen auf einige Zeit seinen Geruch mittheilt.

C. Versuch über die Ozonabnahme in ozonisirtem Sauerstoffgase bei mehr oder weniger langem Stehen in Berührung mit Wasser, sowie über die dabei statthabende Volumänderung.

Das durch Electrolyse erhaltene und in einer v. B a b o'schen Röhre ozonisirte Gas wurde in eine Wasserwanne geleitet, in der sich drei Sammelkolben befanden. Zwei von ihnen, A und B, waren die calibrirten (siehe oben), der dritte C hatte annähernd denselben Inhalt ($\frac{1}{2}$ Liter). Die Wanne befand sich auf einer beweglichen Unterlage. Durch geeignete Verschiebung derselben konnte man das Gas nach Belieben abwechselnd in jeden der drei Kolben treten lassen. Nach je 5 resp. 3 Minuten wurde immer ein anderer Kolben über die Mündung der Gasleitungsröhre gebracht, derart, daß schließlich die Sammlung des in jedem Kolben befindlichen Gases genau ein und dieselbe Zeit gedauert hatte.

Sogleich nach Beendigung des Einleitens wurde in dem nicht calibrirten Kolben C der Ozongehalt bestimmt, dagegen in den beiden calibrirten das Gas gemessen. Letztere beiden wurden nach der Messung sogleich unter Wasser verstöpselt und stehen gelassen. Nach gewissen Zeitintervallen wurden die Stöpsel unter Wasser entfernt und baldmöglichst danach eine Gasmessung ausgeführt, was mit Kolben A innerhalb 90 Stunden dreimal, mit Kolben B aber innerhalb 357 Stunden neunmal wiederholt wurde, wobei nach jeder Messung die Kolben unter Wasser wieder sorgfältig verstöpselt wurden. In jedem der beiden Kolben wurde nach der letzten mit ihm

*) Ann. chim. phys. [4] 33, 16.

vorgenommenen Messung das der Zersetzung entgangene Ozon bestimmt.

Die Ergebnisse der Gasmessungen sind in Tabelle D zusammengestellt, diejenigen der Ozonbestimmungen in Tab. E.

Tabelle D.

Nr. der Mes- sung.	Zeit, die seit der ersten Beobachtung verflossen.	t °C.	Ba MM.		Na MM.		Ni MM.		V CC.		Vr CC.		Zunahme des ursprüng- lichen Vol.	
			A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
1.	—	20,7	751,4	132,0	88,0	27,5	22,0	495,3	498,5	489,5	444,1	—	—	—
2.	20	23,0	750,1	107,3	139,0	28,0	84,0	500,6	504,8	489,4	444,2	—0,1	—	+0,1
3.	40	20,8	751,7	118,5	134,0	11,0	60,7	496,2	500,3	440,2	445,4	+0,7	—	+1,8
4.	90	18,8	754,5	134,0	122,0	4,0	45,5	494,1	497,1	443,3	448,5	+3,8	—	+4,4
5.	143	19,7	746,0	—	134,0	—	88,0	—	505,5	—	450,1	—	—	+6,0
6.	243	21,1	744,0	—	123,5	—	111,0	—	510,0	—	451,3	—	—	+7,2
7.	266	20,9	754,0	—	121,0	—	78,0	—	503,7	—	450,9	—	—	+6,8
8.	293	20,4	758,0	—	133,0	—	60,5	—	500,3	—	450,2	—	—	+6,1
9.	316	20,0	760,0	—	102,0	—	46,0	—	497,2	—	450,2	—	—	+6,1
10.	357	19,7	743,7	—	102,0	—	86,7	—	505,3	—	449,9	—	—	+5,8

Tabelle E.

Ozonbestimmung	m. CC.	Sauerstoffmenge, welche der aus KJ. ausgeschiedenen Jodmenge äquivalent ist.	
		Nach Gewicht. Grm.	Nach Volum. CC.
a) Im Kolben C, unmittelbar nach der Füllung.	34,91	0,0111	7,76
b) Im Kolben A, 90 Stunden nach der Füllung.	15,3	0,00485	3,29
c) Im Kolben B, 957 Stunden nach der Füllung.	0,8	0,000254	0,17

1) Titer der $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung : 1 CC. = 0,005044 Grm. Jod.

Aus diesem Versuch lassen sich folgende Schlüsse ziehen.

1. Beim Stehen ozonisirten Sauerstoffgases in Berührung mit Wasser erfolgt eine allmälige Umwandlung des Ozons in gewöhnlichen Sauerstoff, wobei nach etwa drei Tagen der ursprüngliche Ozongehalt auf die Hälfte reducirt, nach 15 Tagen aber alles Ozon bis auf Spuren verschwunden ist.

Die das volumetrische Verhalten des Ozons betreffenden Schlüsse erfordern einige vorläufige Bemerkungen bezüglich der Gasmessungen. Die letzteren können, da sie über Wasser ausgeführt sind, bekanntlich keine völlig genauen Resultate geben, im vorliegenden Fall um so weniger, als hier Messungen ein und desselben Gases miteinander verglichen werden, von denen die letzte mehr als zwei Wochen nach der ersten ausgeführt wurde. Ich habe Controlversuche in beiden calibrirten Kolben, in jedem mit ein und demselben Luftvolum von ungefähr $\frac{1}{2}$ Liter angestellt, indem ich das letztere im Laufe von mehreren Tagen wiederholt unter verschiedenen Temperatur- und Druckbedingungen mafs. Die dabei beobachteten Schwankungen bewegten sich zwischen Grenzen, die

etwa um 1 CC. von einander abstanden. Dabei (wie überhaupt bei allen Messungen) wurden immer die Correcturen für den Meniskus gemacht, die sich aus der von Ed. Desains *) berechneten Tabelle ergeben.

Außerdem sind hier noch zwei Gründe vorhanden, die die Genauigkeit der Messungen beeinträchtigen.

Erstens hat man es mit Sauerstoffgas zu thun. Wenn dasselbe in Berührung mit Wasser ist, bei dem ein Gehalt an atmosphärischen Gasen nicht zu vermeiden ist, so muß sich sein Volum nothwendigerweise allmählig vermindern, weil sein Absorptionscoëfficient etwa doppelt so groß ist als derjenige des Stickstoffs.

Der Stickstoff im Wasser wirkt zweitens aber auch auf das Ozon und bringt einen Theil desselben zum Verschwinden, trägt also auch aus diesem Grunde zur Verminderung des Gasvolums bei **).

Dieser schädliche Einfluss des Stickstoffs wurde zwar im beschriebenen Versuch nach Möglichkeit beschränkt, indem die Kolben nur zur Zeit der Messungen geöffnet und ihr Inhalt mit dem Wasser der Wanne in Communication gesetzt wurden; aber ganz vermieden konnte er nicht werden.

Daraus erklärt sich nun, weshalb in Kolben B eine Gasausdehnung nur bis zur 6. Messung (nach 243 Stunden) beobachtet wurde, während von da an eine allmähliche Volumabnahme (innerhalb 114 Stunden um 1,4 CC.) constatirt wurde. Diese Volumabnahme ist also nicht als bedingt zu betrachten durch das, was mit dem Ozon bei der Umwandlung in gewöhnlichen Sauerstoff vor sich geht, sondern hat seinen

*) Ann. chim. phys. [3] 51, 423.

**) Vielleicht ist es richtiger zu sagen: er paralysirt die Volumausdehnung, die in Folge der Umwandlung des Ozons in gewöhnlichen Sauerstoff stattfinden würde.

Grund in fremden, mit dem Gegenstand unseres Versuchs nicht in Beziehung stehenden Umständen.

Somit ist folgender Schluss zulässig:

2. *Die Umwandlung von Ozon in gewöhnlichen Sauerstoff, in Berührung mit Wasser und bei gewöhnlicher Temperatur, ist von einer Volumausdehnung begleitet.*

Dieselbe betrug nun

in A, nach 90 Stunden, 3,8 CC.

in B, nach 90 Stunden, 4,4 CC.

Das während derselben Zeit in A in gewöhnlichen Sauerstoff verwandelte Ozon würde aber aus Jodkalium eine Jodmenge frei gemacht haben, die einem Sauerstoffvolum von $7,76 - 3,29 = 4,47$ CC. äquivalent ist.

Die in B im Laufe von 357 Stunden verschwundene Ozonmenge würde dagegen so viel Jod ausgeschieden haben, als $7,76 - 0,17 = 7,59$ CC. Sauerstoff entspricht. Die nach demselben Zeitraum beobachtete Volumausdehnung betrug aber 5,8 CC., während das in C beobachtete Maximum eben derselben 7,2 CC. ausmachte.

Wenn man nun das oben bezüglich der Genauigkeit der Gasmessungen Gesagte berücksichtigt, so darf man aus diesen Versuchsergebnissen den Schluss ziehen:

3. *Die in 2. näher bezeichnete Ausdehnung ist gleich dem Volumen, welches die Sauerstoffmenge, die das Ozon dem Jodkalium hätte abgeben können, einnehmen würde.*

Dies Resultat ist im Einklang mit dem, welches Andrews und Tait *) sowohl wie Soret **) bei der Umwandlung des Ozons in gewöhnlichen Sauerstoff durch Hitze erhielten.

Petrowskoje Rasumowskoje bei Moskau, im August 1873.

*) Pogg. Annalen 111, 249.

**) Daselbst 121, 279.

Ueber die Bildung von Schwefelmetallen durch Sulfurete des Ammoniums und der

Alkalien;

von *E. Priwoznik*.

(Eingelaufen den 22. November 1873.)

Die in diesen *Annalen* 164, 46 veröffentlichten Untersuchungen über die Bildung von Schwefelmetallen haben Hermann veranlaßt, sich mit demselben Gegenstande zu beschäftigen. Seine Beobachtungen, welche in vielen Punkten mit meinen und den von Merz und Weith angegebenen übereinstimmen, hat derselbe in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft 6, 748 veröffentlicht. Die Abweichungen in den Resultaten der genannten Chemiker von den meinigen bestehen darin, daß diese bei der Einwirkung von Ammoniumsulfuret auf Kupfer Kupfersulfür in krystallisirter Form erhalten haben, während es bei meinen bis dahin angestellten Versuchen amorph war; wenigstens hat es selbst unter dem Mikroskop keine ausgesprochen krystallinische Beschaffenheit gezeigt. Das Halb-Schwefelkupfer von Merz und Weith enthielt 4 bis 5 pC. Schwefelammonium und jenes von Hermann geringe Mengen von Einfach-Schwefelkupfer beigemischt. Das von mir dargestellte war frei von fremden Beimengungen.

Die Beschaffenheit des Halb-Schwefelkupfers scheint sich demnach mit den Umständen zu ändern, unter welchen es entsteht. Da meine Versuche zur Erklärung einer Veränderung führen sollten, welche an einem Bronzestücke beobachtet wurde, das lange Zeit in der Erde lag und mit einer dicken Kruste überzogen war, die zum Theil aus blauem Schwefelkupfer (Covellin), zum Theil aus Kupfersemisulfuret bestand,

so wurde das Verhalten der löslichen Sulfurete des Ammoniums und der Alkalien im *verdünnten* Zustande und vorzugsweise auf *compactem* Kupfer ermittelt, während Merz, Weith und Heumann concentrirte Lösungen und Kupfer in Pulverform als Späne und als Blech angewendet haben.

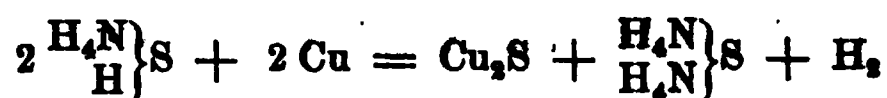
Dies sowohl, als auch der Umstand, dass aus den Versuchen von Merz und Weith *) nicht hervorgeht, ob das Schwefelkupfer in der blauen Modification entsteht oder nicht, hätten mich allein schon bewogen, meine Beobachtungen zu veröffentlichen, selbst wenn mir die Arbeit dieser beiden Chemiker bekannt gewesen wäre, ohne den Vorwurf zu befürchten, bereits bekannte Thatsachen neuerdings zu beschreiben.

Die allmälige Bildung von Krusten und die Färbung derselben war unter den angedeuteten Verhältnissen wirklich gut zu beobachten. Sie bestanden an der äusseren, vom Metalle abgewendeten Seite aus blauem Einfach-Schwefelkupfer, an der inneren dem Metalle zugekehrten Seite aber aus amorphem Halb-Schwefelkupfer. Als die Krusten sich vom Kupfer getrennt hatten und auch die innere Seite derselben mit der stark schwefelhaltigen Lösung in Berührung kam, wandelten sie sich gänzlich in blaues Einfach-Schwefelkupfer um, das aber wieder in amorphes Halb-Schwefelkupfer überging, sobald die darüberstehende Flüssigkeit nur mehr Einfach-Schwefelammonium enthielt. Der äusserst spärlichen Entwicklung von Gas wurde keine besondere Bedeutung beigemessen; zumal dasselbe für Schwefelwasserstoffgas gehalten werden konnte, das in der Flüssigkeit noch immer in hinreichender Menge enthalten war. Als sich die Einwirkung des Kupfers auf Ammoniumsulfhydrat in einem gut verschlossenen, bis zu zwei Dritttheilen gefüllten Fläschchen beobach-

*) Zeitschrift für Chemie. 1869, 244.

tete, entstand eine Verdünnung der Luft, wie beim vorsichtigen Oeffnen desselben deutlich beobachtet wurde. Die Menge des gebildeten Gases hat also nicht einmal ausgereicht, um den absorbirten Sauerstoff zu ersetzen.

Als eine concentrirtere Lösung und das Kupfer als dünnes Blech, in Spänen und als Pulver angewendet wurde, trat die Bildung von krystallinischen Krusten nebst nadelförmigen Krystallen von Halb-Schwefelkupfer unter mäßiger und continuirlicher Entwicklung von Wasserstoffgas ein. Es war hiermit der Beweis geliefert, daß in Uebereinstimmung mit den genannten Chemikern die Lösung des Einfach-Schwefelammoniums durch Kupfer eine Zersetzung erleidet, weshalb das in meiner oben citirten Abhandlung aufgenommene Schema $\text{CuS} + \text{Cu} = \text{Cu}_2\text{S}$ hier keine Anwendung zu finden hat. Mit mehr Wahrscheinlichkeit läßt sich die Wirkung des Kupfers auf Ammoniumsulfhydrat und Diammoniumsulfid durch nachstehende Gleichungen versinnlichen, welche auch mit den Erfahrungen von Merz und Weith im Einklange sind :



Daß hierbei Spuren von Kupfer in Lösung gehen, wäre dann die Folge eines secundären Processes.

Unter einer Lösung von Kaliumsulfhydrat hatten sich nach vielen Monaten Kupferspäne ebenfalls unter andauernder Gasentwicklung in Halb-Schwefelkupfer umgewandelt, an welchem die krystallinische Beschaffenheit noch mit freiem Auge zu erkennen war. Der innerste Kern blieb jedoch unverändert. Aus der Lösung liefs sich alsdann weder durch Wasser, noch durch Salzsäure Schwefelkupfer abscheiden.

Als ich metallisches Kupfer über einer Lösung von Schwefelammonium einige Zeit stehen liefs, fanden sich an demselben nebst blauschwarzen Stellen auch rothe Flecken

vor. Sie erschienen unter dem Mikroskop als Gruppen von schönen, concentrisch gelagerten, zinnoberrothen Nadeln und wurden an der Luft bald braun und endlich schwarz. Dieselbe Erscheinung fand auch an einer Bronze statt, als sie mit hochgelbem Schwefelammonium in Berührung war.

Es hat sich gezeigt, dass die rothen Flecken vorzugsweise an den oxydirten Stellen des Kupfers auftreten. Kupferhammer-schlag z. B. nimmt in Berührung mit Ammoniumpolysulfuret meist sogleich eine morgenrothe Färbung an. Fein vertheiltes oder gekörntes Kupferoxyd wandeln sich partiell unter bedeutender Wärmeentwicklung in den rothen Körper um, wenn man die Heftigkeit der Einwirkung durch etwas Wasser vermindert, mit welchem das Kupferoxyd vor dem Zusatz von Mehrfach-Schwefelammonium befeuchtet wird.

Diese Verbindung ist identisch mit dem von Peltzer zuerst dargestellten, vorläufig mit $\text{Cu}_2(\text{NH}_4)_2\text{S}_7$ bezeichneten Kupferhypersulfidammonium, welches auch Heumann erhielt, als er Kupfer in eine Lösung von Schwefelammonium brachte, die stark mit Schwefel gesättigt war.

Auch Kupferoxydul allein giebt, unter denselben Umständen dieses Sulfosalz.

Die Oxyde des Kupfers wandeln sich daher in Berührung mit Schwefelammonium, welches einen Ueberschuss von Schwefel enthält, unter sonst geeigneten Verhältnissen zunächst in Kupferhypersulfidammonium und erst später, bei ungehindertem Luftzutritt, in Einfach-Schwefelkupfer um, während sie den Sauerstoff an die Lösung abgeben.

Uebergießt man Kupfersemisulfuret in Pulverform mit dunkel gefärbtem Schwefelammonium, so setzt es sich sogleich in einen rothen Körper um, was sich ebenfalls aus der Bildung des Sulfosalzes erklärt.

Bloxam*) erhielt es in hochrothen Krystallen aus einer Lösung von frisch gefälltem Einfach-Schwefelkupfer in Mehrfach-Schwefelammonium, welches beim Kochen beträchtliche Mengen davon aufnimmt.

Es ist somit auch erwiesen, dass beide Schwefelverbindungen des Kupfers das Entstehen von Kupferhypersulfidammonium veranlassen können.

Durch Einwirkung von Kupferoxyd, Kupferoxydul oder Kupfersulfür auf Kaliumpolysulfuret bildet sich das dem Kupferhypersulfidammonium analoge Sulfosalz des Kaliums, welches bisher noch nicht dargestellt wurde. Am schönsten erhielt ich es mit Kupferhammerschlag, von welchem grössere Krusten auf einem Drahtnetz in einer mit Schwefel in der Kochhitze gesättigten Lösung von Schwefelkalium aufgehängt wurden. Anfangs sind Schlieren sichtbar, welche zu Boden sinken und nach circa 24 Stunden waren die Krusten mit glänzenden granatrothen Nadeln bedeckt. Mit Weingeist oder Petroleumäther gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet lässt sich diese Verbindung lange Zeit unverändert aufbewahren; sie zersetzt sich aber im Wasser und schneller noch durch Ammoniak und Einfach-Schwefelammonium unter Abscheidung von Schwefelkupfer.

Mit der Ermittlung der chemischen Zusammensetzung derselben bin ich eben beschäftigt.

Eine Lösung von Natriumpentasulfid nimmt in Berührung mit dem Oxyd und dem Sulfür des Kupfers nur dunkelbraune Färbungen an. Mit Salzsäure lassen sich alsdann aus derselben beträchtliche Mengen von Schwefelkupfer abscheiden.

Ueber das Verhalten einiger von den anderen Oxyden gegen gelbes Schwefelammonium sei hier noch Folgendes bemerkt:

*) Diese Annalen 65, 350.

Bleioxyd *): und Bleihyperoxyd wandeln sich durch dasselbe schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam in Schwefelblei von krystallinischer Beschaffenheit um. Thalliumhyperoxyd giebt unter denselben Umständen sogleich amorphes Thalliumsulfür **).

Sowohl krystallinisches blauschwarzes Cadmiumoxyd, durch Glühen des salpetersauren Salzes erhalten, als auch braunes, durch Glühen des kohlensauren Salzes dargestelltes, gehen mit Mehrfach-Schwefelammonium bei gewöhnlicher Temperatur äußerst langsam, bei mehrtägigem Erhitzen im Wasserbad fast vollständig in Schwefelcadmium über.

Manganoxydul, erhalten durch Reduction der kohlensauren Verbindung im Wasserstoffgas, gab mit gelbem Schwefelammonium bei 100° C. Schwefelmangan von fleischrother Farbe.

Mit Chlor gefälltes Manganhperoxydhydrat giebt im trockenen Zustande mit derselben Lösung unter Wärmeentwicklung fleischrothes, natürlicher Braunstein dagegen in der Wärme, sowohl im unveränderten, als auch im geglühten Zustande, grünes Schwefelmangan.

Eisenoxyd (käuflches Engelroth) und Chromoxyd endlich, erleiden durch dieses Reagens keine wahrnehmbare Veränderung.

Wien, Laboratorium des k. k. Hauptmünzamtcs. October 1873.

*) Gmelin, Handbuch der Chemie 8, 124. Aufl. IV.

**) Auch Thallium als solches giebt mit Mehrfach-Schwefelammonium Thalliumsulfür.

Ueber Chromsuperoxyd;

von *Hugo Schiff*.

In dem mir soeben zukommenden 3. Heft des **160. Bandes** dieser Annalen findet sich S. 267 eine Abhandlung über Chromsuperoxyd, in welcher L^öthar Meyer durch Stud. Hintz die verschiedenen Darstellungsmethoden dieses Oxydes prüfen läßt. Mit fünf Methoden hat Hintz mehr oder weniger befriedigende Resultate erhalten. Nur nach einer im Jahre 1861 (diese Annalen **120**, 207) von mir angegebenen Methode, Abdampfen eines Gemenges von Kaliumdichromat und Oxalsäure mit Salpetersäure, gelingt es nach Hintz *nicht* die Verbindung darzustellen.

Während ich diese Zeilen niederschreibe, liegen mir zwei Präparate von Chromsuperoxyd vor, welche Prof. Guareschi soeben, nach meiner Methode arbeitend, dargestellt hat. Dafs es Hintz nicht gelungen ist die Verbindung zu erhalten, liegt wohl daran, dafs er nicht genau nach meiner Vorschrift gearbeitet und sich vielleicht auch von dem Vorgang nicht gehörig Rechenschaft gegeben hat. Dampfte er das Gemenge nur einfach zur Trockne ein, so erhielt er natürlich nur salpetersaures Chromoxyd. Erhitzte er nicht nach meiner Angabe „unterhalb des Schmelzpunkts des Salpeters, so lange noch rothe Dämpfe entweichen“ und steigerte etwa die Temperatur zu hoch, so oxydirte der geschmolzene Salpeter das Oxyd und er erhielt wieder nur das Kaliumdichromat, von dem er ausgegangen war.

Es ist übrigens sehr leicht, die richtige Zersetzungstemperatur einzuhalten, und da nach meiner Methode das Chromsuperoxyd direct mittelst käuflicher Materialien und ohne Darstellung von Zwischenproducten erhalten wird, so kann ich auch heute diese Methode der Darstellung „als eine sehr einfache und schnell zum Ziele führende“ empfehlen. Professor Guareschi erhielt in der soeben ausgeführten Operation etwa 40 pC. des käuflichen Kaliumdichromats an Superoxyd.

Florenz, December 1873.

Ueber Benzilsäure und Diphenyllessigsäure;

von *R. Symons* und *Th. Zincke*.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingelangt den 8. December 1873.)

Die verschiedenen Derivate des Hydrobenzoins, welche sich von 2 Mol. Bittermandelöl herleiten, wie Benzoin, Desoxybenzoïn, Benzil und Benzilsäure haben in der letzten Zeit mehrfach das Interesse und die Aufmerksamkeit verschiedener Chemiker in Anspruch genommen und häufig Veranlassung zu theoretischen Betrachtungen und Discussionen gegeben. Hauptsächlich hat es sich bei diesen Besprechungen, wenn man von den Ansichten über die Gruppierung der Sauerstoffatome ganz absieht, um die Stellung der in jenen Körpern enthaltenen beiden Benzolreste zu den außerdem noch vorhandenen beiden Kohlenstoffatomen gehandelt, und zwar sind zwei weit von einander abweichende Ansichten im Laufe der Zeit geltend gemacht worden. Nach der einen zuerst von Städelé *) ausgesprochenen, später von Limpricht und Schwanert **) und von Jena ***) unterstützten, sollen beide Benzolreste mit nur einem von beiden Kohlenstoffatomen verbunden sein; nach der zweiten, hauptsächlich von Gri-maux †) und von Kekulé ††) vertretenen sind sie dagegen auf beide Kohlenstoffatome gleichmäfsig vertheilt.

*) Diese Annalen **151**, 45.

) Daselbst **155, 159.

***) Daselbst **155**, 77.

†) Bullet. de la soc. chim. **3**, 378.

††) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **3**, 610.

Unterwirft man nun das auf experimentellem Wege gefundene Material einer Untersuchung, um Anhaltspunkte zur Entscheidung zwischen den beiden sich gegenüber stehenden Ansichten zu gewinnen, so kommen zunächst die engen Beziehungen der Hydrobenzoïnreihe zum Stilben und damit auch zum Dibenzyl und weiter die von Jena *) bei der Untersuchung der Benzilsäure gewonnenen Resultate in Betracht. Erstere Beziehungen haben Grimaux und auch Kekulé veranlaßt, in den Gliedern jener Reihe dieselbe Gruppierung der Kohlenstoffatome anzunehmen, wie im Dibenzyl; eine Gruppierung, welche sich am einfachsten durch das Schema $C_6H_5-C-C_6H_5$ ausdrücken läßt, während Limpricht und Schwannert, als sie den theoretischen Ausführungen Städeler's beitraten, jene Beziehungen weniger in Betracht zogen und sich wesentlich auf Jena's Erfahrungen stützten und dadurch zu der folgenden Gruppierung $\begin{smallmatrix} C_6H_5 \\ \diagup \end{smallmatrix} C-C$ gelangten.

Weitere Anhaltspunkte zur Beurtheilung der Constitution der genannten Körper wurden durch die Oxydationsversuche **) des Einen von uns gewonnen, welcher zeigte, daß Benzoïn, Benzil und Stilben unter denselben Bedingungen, unter welchen Benzilsäure zu Benzophenon $C_6H_5-CO-C_6H_5$ oxydirt wird, mit Leichtigkeit zu Benzoëssäure respective zu Benzoëlsäure und Bittermandelöl oxydirt werden können. Durch diese Versuche ist für Benzoïn, Benzil und Stilben und somit auch wohl für Hydrobenzoïn ***) und Desoxybenzoïn (?) die Stellung der Benzolreste entschieden; es kann als nach-

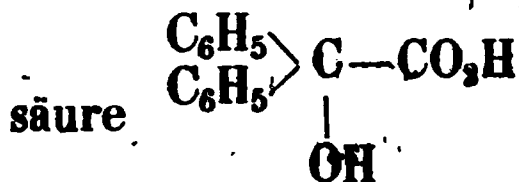
*) Diese Annalen 155, 77.

**) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 8, 636.

***) Unter Hydrobenzoïn verstehen wir hier den von Zinin entdeckten Körper und sehen von den in neuerer Zeit aufgestellten Isomeren desselben vorläufig ganz ab.

gewiesen betrachtet werden, daß dieselben in jenen Körpern nicht an einem Kohlenstoffatome hängen können, und weiter, daß der einfache Zusammenhang, welchen Städeler und Andere zwischen der Benzilsäure und den übrigen Verbindungen annehmen, thatsächlich nicht existirt, daß vielmehr Benzil und Benzilsäure nicht in ein und dieselbe Reihe gehören können und die Bildung der letzteren nur das Resultat einer complicirten, schwer zu verfolgenden Reaction sein kann.

Gegenüber der Städeler-Jena'schen Formel für die Benzilsäure stellte dann der Eine von uns *) noch die Vermuthung auf, jene Säure sei vielleicht keine Diphenylglycol-



säure sondern könne in die Reihe der Benz-

hydrylbenzoësauren $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}(\text{OH}) - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CO}_2\text{H}$ gehören. Von diesen Säuren können bekanntlich der Theorie nach drei Modificationen existiren; eine, welche mit der Benzilsäure in vieler Beziehung ein gleiches Verhalten zeigt, ist bereits dargestellt worden und dieser würde sich dann die Benzilsäure als zweite Modification, verschieden durch die relative Stellung der Gruppen $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH} \cdot \text{OH}$ und CO_2H anschließen **).

Allerdings läßt sich nicht läugnen, daß die von Jena bei der Untersuchung der Benzilsäure gemachten Beobachtungen: Uebergang in Benzophenon durch Einwirkung oxydirender Mittel, Bildung von Benzhydrol bei der trockenen Destillation mit Natronkalk und Reduction zu einer Säure $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_3$

*) Diese Annalen 1851, 102.

**) Auch Städeler (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft II) hat die Benzilsäure in derselben Weise formulirt und dieselbe Kohlenstoffgruppierung auch auf das Benzil übertragen, was nach dem oben Gesagten nicht wohl zulässig ist.

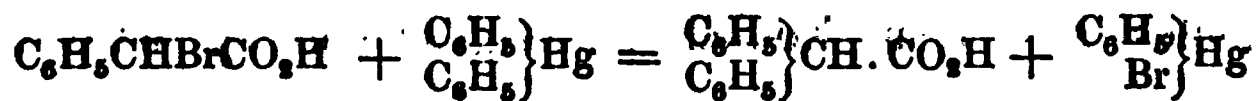
durch Jodwasserstoff sich ungezwungen durch die Formel $(C_6H_5)_2C(OH)CO_2H$ erklären lassen; doch darf andererseits nicht übersehen werden, daß auch die Formel $C_6H_5-CH(OH)-C_6H_4-CO_2H$ die beiden letzteren Umwandlungen mit derselben Leichtigkeit erklärt und daß die Oxydation zu Benzophenon als abhängig von der relativen Stellung der beiden Seitengruppen gedacht werden kann. Auf keinen Fall darf also die Städeler'sche Formel durch Jena's Versuche, welche nur analytischer Natur sind, als definitiv festgestellt betrachtet werden, eben so wenig darf aber die zweite Ansicht, die Benzilsäure sei eine Benzhydrylbenzoësäure ohne Weiteres angenommen werden; beide Ansichten sind vielmehr durch weitere Versuche zu unterstützen respective zu widerlegen. Ohne Frage ist in derartigen Fällen eine synthetische Darstellung aus Körpern von bekannter Constitution als der einzig sichere Weg, welcher beim dermaligen Stande unserer Wissenschaft eingeschlagen werden kann, zu betrachten, und wir haben deshalb die unserer Ansicht nach noch offene Frage nach der Constitution der Benzilsäure auf synthetischem Wege zu lösen gesucht.

Der einfachste Weg würde natürlich die Synthese einer Diphenylglycolsäure sein, als welche die Benzilsäure nach der Städeler'schen Formel erscheint; bei etwaiger Identität der synthetisch dargestellten Säure mit der Benzilsäure würde die Frage ohne Weiteres entschieden sein, bei Nichtidentität aber würde die Städeler'sche Formel als unrichtig nicht ferner in Betracht gezogen werden können und Versuche zur Darstellung der beiden bis jetzt unbekannten Benzhydrylbenzoësäuren wären alsdann am Platze gewesen.

Die directe Synthese der Diphenylglycolsäure bietet aber wenig Aussicht auf Erfolg und haben wir deshalb unsere Untersuchung mit Versuchen zur Darstellung der Diphenyl-essigsäure begonnen, welche Säure für den angeregten Fall

dieselbe Bedeutung hat, wie die Diphenylglycolsäure; nur dass jetzt eine Vergleichung der synthetisch erhaltenen Säure mit dem Reductionsproduct der Benzilsäure, der Jena'schen Diphenylelessigsäure, stattfinden musste.

Verschiedene Methoden konnten zur Synthese der Diphenylelessigsäure in Anwendung gebracht werden; wir haben sie so ziemlich alle versucht und bei allen mit Ausnahme einer einzigen negative Resultate erhalten. Wir sind zuerst von der Dichloressigsäure $\text{CHCl}_2\text{CO}_2\text{H}$ ausgegangen und haben diese Säure sowie den Aethyläther derselben mit Brombenzol, wasserfreiem Aether und Natrium zusammengebracht; wir haben auf dieselben Körper Quecksilberdiphenyl unter den verschiedensten Bedingungen einwirken lassen, aber immer nur sehr zweifelhafte Spuren einer aromatischen Säure erhalten. Wir haben dann zur Phenylbromessigsäure $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CHBrCO}_2\text{H}$ gegriffen, in der Hoffnung, dass es leichter sein würde, ein Bromatom gegen ein Phenyl auszutauschen, als zwei Chloratome gegen zwei Phenyle. Phenylbromessigsäure und auch der Aethyläther dieser Säure wurden mit Brombenzol in wasserfreiem Aether gelöst und Natrium sowie Natriumamalgam darauf einwirken gelassen, aber ohne Erfolg; sie wurden dann weiter mit Quecksilberdiphenyl und Alkohol oder Toluol in geschlossenen Röhren längere Zeit auf höhere Temperatur erhitzt, um eine Reaction entsprechend der Gleichung :



einzuweisen, aber auch hier blieb das Resultat weit hinter den Erwartungen zurück; immer war der grösste Theil des Quecksilberdiphenyls unzersetzt geblieben und die Menge der entstandenen aromatischen Säure war so gering, dass Versuche in grösserem Mafsstabe nicht ausgeführt wurden. Ein unerwartet günstiges Ergebniss wurde schliesslich, nachdem die

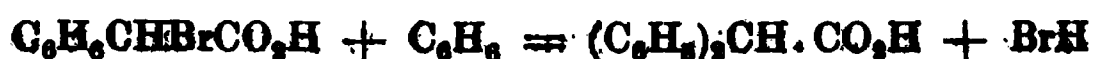
erwähnten Reactionen sich als unbrauchbar erwiesen hatten, durch Benützung der eigenthümlichen Wirkung, welche fein zertheiltes Zink auf gewisse aromatische Haloidverbindungen bei Gegenwart aromatischer Kohlenwasserstoffe äußert, erhalten; es gelang, durch Erhitzen von Phenylbromessigsäure mit Benzol und Zinkstaub größere Mengen einer Säure von der Zusammensetzung der Diphenylelessigsäure zu erhalten, welche in allen ihren Eigenschaften mit der aus Benzilsäure dargestellten übereinstimmte. Dieser Versuch zeigt schon zur Genüge, daß die Benzilsäure in der That die von Städeler aufgestellte Structurformel besitzt; ein weiterer Beweis wurde dann noch durch die Synthese der Diphenylglycolsäure selbst geliefert; letztere Säure liefs sich aus der synthetisch dargestellten Diphenylelessigsäure durch Einwirkung von Brom und nachheriges Behandeln mit Barytwasser in reichlicher Menge erhalten und zeigte sich in allen ihren Eigenschaften identisch mit der aus Benzil dargestellten Benzilsäure.

Diphenylelessigsäure, $C_{14}H_{12}O_2$.

Die Darstellung dieser Säure geschah, wie bereits oben erwähnt wurde, durch Erhitzen von Phenylbromessigsäure *) mit Benzol und Zinkstaub. Das Verhältniß der beiden ersteren ist indessen für die Erzielung einer guten Ausbeute nicht ganz gleichgültig; bei Anwendung von zu wenig Benzol wird die Einwirkung oft so stürmisch, daß ein Theil des Productes aus dem Kolben herausgeschleudert wird, und

*) Die Phenylbromessigsäure wurde nach den Angaben von Radziszewsky durch Einwirkung von Brom auf Phenylelessigsäure, welche auf 140 bis 150° erhitzt worden war, gewonnen. Durch Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff gereinigt, bildet sie wasserhelle, oft zolllange dicke monokline Krystalle, welche bei 83 bis 84° schmelzen. In der unkrySTALLISIRbaren Mutterlauge sind noch andere gebromte Phenylelessigsäuren enthalten.

harzige Producte in Menge entstehen; bei zu viel Benzol tritt die Reaction schwierig ein und die Hauptmenge der Phenylbromessigsäure bleibt unverändert. Die besten Resultate werden erhalten, wenn man 1 Th. der gebromten Säure in 2 Th. Benzol löst, auf dem Wasserbade erwärmt und so lange Zinkstaub in kleinen Mengen einträgt, als noch Einwirkung, erkennbar an der stürmischen Wasserstoffgasentwicklung, stattfindet, und dann das Erhitzen noch einige Zeit am umgekehrten Kühler fortsetzt. Zweckmäfsig ist es ferner, nicht zu grofse Quantitäten der gebromten Säure auf einmal in Arbeit zu nehmen; 20 bis 30 Grm. scheinen die richtige Menge zu sein. Die Reaction verläuft ohne Frage nach der Gleichung:



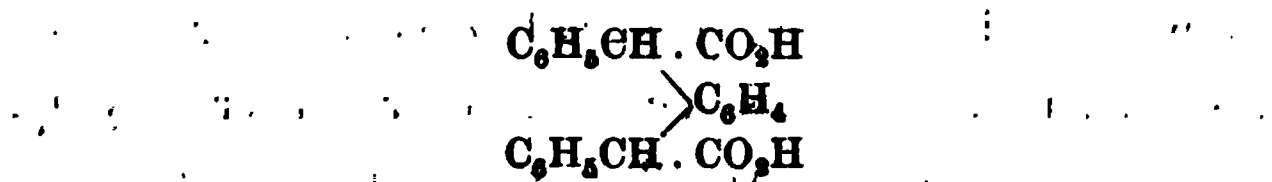
und der auftretende Wasserstoff kann nur das Product einer secundären Reaction zwischen dem Zink und der entstandenen Bromwasserstoffsäure sein. Diese Wasserstoffentwicklung wird selbstverständlich in so fern einen schädlichen Einfluss auf die beabsichtigte Reaction ausüben, als durch sie ein Theil der Phenylbromessigsäure wieder in Phenyllessigsäure zurückverwandelt wird. Um diesem Uebelstande zu begegnen wurde versucht, das Zink durch feinzzertheiltes Silber oder Kupfer, welche, wie der Eine von uns früher fand, eine ganz ähnliche Wirkung äufsern, zu ersetzen; im obigen Falle wirken jedoch beide in anderer Weise, sie entziehen der gebromten Säure einfach das Brom, während das Benzol ganz unangegriffen bleibt, und geben so Veranlassung zur Bildung einer Säure, welche mit der von Franchimont dargestellten Diphenylbernsteinsäure *) identisch zu sein scheint.

Die weitere Behandlung des mit Zinkstaub erhaltenen Reactionsproductes, welches ein farbloser zäher Syrup, wahrscheinlich ein Gemenge von Bromzink mit geschmolzenem

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 5, 1048.

diphenyllessigsäurem Zink war, auf dem eine Schicht unverändertes Benzol schwamm, geschah in der Weise, dass zunächst das Benzol abdestillirt und dann der Rückstand zur Zersetzung der Zinksalze mit Wasser und Natriumcarbonat gekocht und das Filtrat mit der genügenden Menge Salzsäure versetzt wurde. Die aromatische Säure schied sich hierbei in öligen, allmählig fest werdenden Tröpfchen aus; sie wurde abfiltrirt, abgewaschen und zur Entfernung harziger Theile in Barytwasser gelöst, Kohlensäure eingeleitet und das Filtrat stark eingedampft, um das Barytsalz auskrystallisiren zu lassen. Es zeigte sich jedoch bald, dass auf diesem Wege nur schwierig ein reines Product zu erhalten war; beim Eindampfen der Barytlösung schied sich das Salz in harzigen Häuten ab, beim freiwilligen Verdunsten über Schwefelsäure bildeten sich allerdings einige compacte kugelige Krystalle, welche sich durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser in Nadeln verwandelten und die Zusammensetzung des diphenyllessigsäuren Baryts besaßen, bei der Zersetzung durch Salzsäure aber keine constant schmelzende Säure lieferten. Ganz ähnlich verhielt es sich mit dem Kalksalz; auch hier wurden Krystalle von der richtigen Zusammensetzung, aber keine Säure von constantem Schmelzpunkt erhalten, während der größte Theil des Salzes nicht aus dem harzigen Zustande zu bringen war.

Es wurde nun versucht, das zur Trockne verdampfte Barytsalz durch Lösen in Alkohol zu reinigen; beim Behandeln mit diesem Lösungsmittel blieb ein geringer Theil ungelöst, welcher das Barytsalz einer Säure enthielt, die einer vollständigen Analyse des Silbersalzes zufolge nach der Formel:



zusammengesetzt zu sein scheint, also durch den Eintritt von zweimal $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCO}_2\text{H}$ in C_6H_6 entstanden sein muss. Aus

ihrem in Wasser leicht löslichen Barytsalz abgeschieden bildet die Säure harzige gelbe Tropfen, welche allmählig erstarren und dann bei etwa 110° schmelzen. Eine nähere Untersuchung mußte wegen Mangel an Material unterbleiben.

Die von dem unlöslichen Barytsalz filtrirte alkoholische Flüssigkeit setzte beim Stehen grofse glänzende, anscheinend monokline Krystalle ab, welche an der Luft sehr rasch verwitterten und Krystallalkohol enthielten; diese Krystalle wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt lieferten eine constant bei 145 bis 146° schmelzende Säure. Durch wiederholtes Abdampfen der Mutterlaugen des Barytsalzes zur Trockne und Wiederlösen des harzigen Rückstandes in heifsem Alkohol konnte eine ziemliche Quantität jenes Barytsalzes gewonnen werden; aber der bei weitem gröfste Theil des erhaltenen Products war doch, selbst nach mehrwöchentlichem Behandeln, nicht aus dem harzartigen Zustande zu bringen. Trotzdem konnten wir uns nicht entschließen, ihn ohne Weiteres in die Kategorie der harzigen Nebenproducte zu rechnen, da wir schon mehrfach Gelegenheit hatten, uns davon zu überzeugen, dafs derartige harzige amorphe Zustände in vielen Fällen vorübergehender Natur sind und wahrscheinlich durch eine besondere Gruppierung der Molecule bedingt werden; wir versuchten aus diesen Gründen noch die Darstellung des Aethyläthers; das Barytsalz wurde in Alkohol gelöst, trockene Salzsäure eingeleitet, die Mischung einige Zeit erwärmt und dann mit viel Wasser versetzt. Der Aethyläther schied sich hierbei als ein fast farbloses, bald erstarrendes Oel ab und krystallisirte nach dem Auspressen aus Alkohol in schönen gut ausgebildeten Krystallen, welche nach dem Verseifen sofort völlig constant schmelzende Säure lieferten. Nach diesen letzteren Erfahrungen würde also der geeignetste Weg zur Reinigung der Säure die directe Darstellung des Aethyläthers aus der durch Lösen in Barytwasser vorläufig gereinigten Säure sein.

Die in angegebener Weise aus dem Barytsalz und aus dem Aethyläther erhaltene Säure, welche ihrer Darstellung nach der Formel $\begin{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix} > \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ entsprechen muß, krystallisiert aus heissem Wasser in durchsichtigen feinen Krystallnadeln, welche bei 145 bis 146° schmelzen und in höherer Temperatur nicht unzersetzt flüchtig sind; beim Sublimiren der Säure zwischen Uhrschälchen erhält man nur ein geringes, nicht constant schmelzendes Sublimat. In kaltem Wasser ist die Säure schwer, in Alkohol, Aether, Chloroform leicht löslich. Aus verdünntem Alkohol krystallisiert sie in breiten flachen Nadeln oder perlmutterglänzenden Blättchen, die merkwürdigerweise weniger constant wie die aus Wasser krystallisierte Säure schmelzen.

Im Luftstrom mit Kupferoxyd verbrannt lieferten 0,2696 Grm. bei 100°, getrocknete Säure 0,7749 CO_2 und 0,1373 H_2O ; in derselben Weise verbrannt gaben 0,2127 Grm. über Schwefelsäure getrocknete Säure 0,6182 CO_2 und 0,1090 H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2$	Gefunden	
		I.	II.
C	79,3	78,84	79,26
H	5,6	5,65	5,69.

Die Salze der Säure sind gut charakterisirt und können zum Theil im krystallisirten Zustande erhalten werden.

Das *Ammonsalz* krystallisiert beim langsamen Verdunsten der wässerigen Lösung in feinen glänzenden Nadeln, beim Verdunsten der alkoholischen Lösung in durchsichtigen glänzenden Prismen.

Das *Kaliumsalz* bildet feine radial gruppirte Nadeln und ist in Wasser und in Alkohol leicht löslich.

Das *Baryumsalz* $(\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2)_2\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$ krystallisiert beim Verdunsten der wässerigen Lösung in asbestartigen, büschelförmig gruppirten Nadeln, aus unreinen Lösungen auch wohl in dicken kugeligen Krystallaggregaten. Es ist in heissem

Wasser nur wenig löslicher, wie in kaltem; sein Krystallwasser verliert es bei 150° .

I. 0,2222 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 160° 0,0142 H_2O .

II. 0,3329 Grm. verloren bei 160° 0,0198 H_2O .

III. 0,2096 Grm. wasserfreies Salz gaben 0,0864 $BaSO_4$.

IV. 0,3175 Grm. gaben 0,1327 $BaSO_4$.

Gefunden				Berechnet für
I.	II.	III.	IV.	$(C_{14}H_{11}O_2)_2Ba + 2H_2O$
H_2O 0,88	5,95	—	—	6,2
—	—	24,3	24,6	$(C_{14}H_{11}O_2)_2Ba$ 24,5

In Alkohol ist das Baryumsalz besonders in der Wärme leicht löslich und krystallisirt daraus beim Erkalten oder langsamem Verdunsten in monoklinen stark glänzenden Krystallen $(\infty P.P\infty, \infty P\infty)$, welche Alkohol enthalten, an der Luft aber mit grosser Schnelligkeit verwittern und zu weissem Pulver zerfallen. Den ausgeführten Bestimmungen zufolge, welche selbstverständlich bei den Eigenschaften des Salzes keine scharfen Zahlen liefern konnten, enthalten die Krystalle 2 Mol. Alkohol; sie entsprechen der Formel $(C_{14}H_{11}O_2)_2Ba + 2C_2H_5O$.

I. 1,9046 Grm. verloren im Liebig'schen Trockenrohr bei 130° 0,2894 = 15,1 pC.

II. 1,2735 Grm. verloren unter denselben Bedingungen 0,1713 = 13,4 pC.

Berechnet für	Gefunden	
zwei Mol. Alkohol	I.	II.
14,1	15,1	13,4

Substanz I. war frisch krystallisirt und rasch zwischen Fließpapier abgepresst; Substanz II. hatte einige Minuten an der Luft gelegen.

Der Beweis, daß das beschriebene Barytsalz in der That Alkohol enthält, wurde in der Weise geliefert, daß die dem Liebig'schen Trockenapparate entströmende Luft über glühen-

des Kupferoxyd geleitet und die Verbrennungsproducte aufgefangen wurden.

Nach einiger Zeit betrug die Gewichtszunahme der Chlorkaliumröhre 0,1103 Grm. = 0,01225 H, die des Kaliapparates 0,1701 Grm. = 0,04639 C. Dies macht auf 100 C. 26,4 H, während im Alkohol auf 100 C. 25 H enthalten sind.

Das *Calciumsalz* $(C_{14}H_{11}O_2)_2Ca + 2H_2O$, durch Erhitzen der Säure in wässriger Lösung mit Kalkspathpulver erhalten, gleicht dem Barytsalz; es ist wie dieses in heissem Wasser kaum löslicher wie in kaltem und wird durch Eindampfen der Lösung in atlasglänzenden sternförmig gruppirten Nadeln erhalten.

I. 0,2467 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 150° 0,0175 H_2O .

II. 0,2279 Grm. bei 150° getrocknetes Salz 0,0270 CaO.

III. 0,2676 Grm. desselben Salzes gaben 0,08014 $CaSO_4$.

	Gefunden			Berechnet für
	I.	II.	III.	$(C_{14}H_{11}O_2)_2Ca + 2H_2O$
H_2O	7,09	—	—	7,2
Ca	—	8,5	8,8	8,6

Das *Zinksalz* $(C_{14}H_{11}O_2)_2Zn$ krystallisirt aus Wasser in derben glänzenden Nadeln, die unter heissem Wasser schmelzen. In viel Wasser ist es löslich, giebt aber leicht unter Abspaltung von Säure basische Salze.

0,3268 Grm. bei 100° getrocknetes Salz lieferten 0,0531 ZnO.

	Gefunden	Berechnet für obige Formel
Zn	18,00	13,8.

Das *Silbersalz* $C_{14}H_{11}O_2Ag$ bildet, durch Rällen des Calciumsalzes mit Silberlösung dargestellt, einen weissen käsigen Niederschlag, welcher nach dem Trocknen krystallinische Structur erkennen läßt. In viel heissem Wasser ist das Salz löslich; am Licht sowie beim Stehen mit Wasser zersetzt es sich etwas.

Es enthält kein Krystallwasser, denn 0,2550 Grm. verloren bei 100° nur 0,0011 = 0,4 pC.

Der ~~Methyläther~~ $C_{14}H_{11}O, C_6H_5$ krystallisirt aus Alkohol in farblosen, durchsichtigen, rectangulären Säulen mit graden Endflächen, welche bei 57 bis 58° schmelzen. In Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff ist er leicht löslich.

0,2062 Grm. im Luftstrom verbrannt gaben 0,6046 CO_2 und 0,1257 H_2O .

	Gefunden	Berechnet
C	80,04	80,00
H	6,66	6,66

Zur weiteren Charakteristik und Identificirung der synthetisch erhaltenen Säure wurde dieselbe mit dem bekannten Oxydationsgemisch von Kaliumbichromat, Schwefelsäure und Wasser behandelt. Sie verwandelte sich hierbei in ein farbloses Oel, welches lange Zeit flüssig blieb, auf Zusatz eines Stäubchens von Benzophenon aber sofort erstarrte und nun aus Alkohol umkrystallisirt werden konnte. Die erhaltenen Krystalle zeigten alle Eigenschaften des Benzophenons: die Krystallform, den Schmelzpunkt, den eigenthümlichen Geruch u. s. w. Die Säure war also im Sinne der folgenden Gleichung oxydirt worden:



Auch mit Salpetersäure von 1,5 spec. Gewicht haben wir die Säure behandelt, in der Hoffnung, eine gut charakterisirte Nitrosäure zu erhalten. Die eintretende Reaction scheint indessen keine einfache Nitration zu sein; neben einer harzigen, durch kein Mittel in eine zur Analyse taugliche Form zu bringenden Nitrosäure wurde ein indifferentes Körper, wahrscheinlich ein nitrirtes Benzophenon, erhalten, welcher bei etwa 180° schmolz, aber in so geringer Menge entstanden war, daß wir von einer weiteren Untersuchung abgesehen haben.

Vergleicht man nun die Eigenschaften der von uns erhaltenen Säure mit den Eigenschaften der von Jena aus Ben-

zilsäure dargestellten Säure, so kann kaum ein Zweifel an der Identität beider Säuren aufkommen. Nichtsdestoweniger haben wir eine sorgfältige Vergleichung für durchaus nothwendig erachtet, um so mehr, als Jena's Angaben über das Silbersalz nicht mit den Eigenschaften übereinstimmten, welche wir gefunden hatten; Jena giebt an, dass das Silbersalz 2 Mol. Wasser enthalte, während wir ein wasserfreies Salz erhielten. Wir haben deshalb nach Jena's Angaben aus Benzilsäure Diphenylessigsäure dargestellt, und sowohl diese Säure selbst, als auch einige ihrer Verbindungen genau mit den von uns erhaltenen verglichen; überall fand vollständige Uebereinstimmung statt. Die Säure krystallisirte sowohl aus Wasser wie auch aus verdünntem Alkohol in derselben Weise, wie die unsrige; die aus Wasser krystallisirte schmolz genau bei derselben Temperatur, die aus Alkohol umkrystallisirte zeigte wie die unserige einen weniger constanten Schmelzpunkt. Aehnliche Uebereinstimmung zeigten die Salze und auch das Silbersalz erhielten wir, entgegen den Angaben Jena's, in wasserfreiem Zustande, im Ansehen und Verhalten völlig gleich dem von uns dargestellten *). Jena's Angabe in Betreff des Wassergehaltes des Silbersalzes muss demnach wohl auf einen Irrthum geschoben werden, wenn nicht etwa unter gewissen Bedingungen ein wasserhaltiges Salz auftreten kann, worüber wir natürlich kein Urtheil fällen können.

Alle diese Versuche haben bei uns jeden Zweifel an der Identität beider Säuren beseitigt, sie haben uns überzeugt, dass die von Jena aus Benzilsäure durch Reduction erhaltene Säure in der That Diphenylessigsäure ist; immerhin schienen uns weitere Beweise nicht gerade überflüssig zu sein und sind

*) 0,4045 Grm Silbersalz, welches 2 Tage an der Luft gelegen hatte, verlor bis 130° nur 0,0052 an Gewicht.

wir aus diesem Grunde noch einen Schritt weiter gegangen und haben aus unserer Diphenylelessigsäure die zugehörige Hydroxysäure dargestellt und mit der Benzilsäure verglichen; beide Säuren haben sich, wie es nach den schon gemachten Beobachtungen nicht anders zu erwarten war, als völlig übereinstimmend herausgestellt.

Benzilsäure, $C_{14}H_{12}O_3$.

Die Darstellung dieser Säure aus der Diphenylelessigsäure gelingt ohne große Schwierigkeit; man erhitzt letztere im Oelbade auf etwa 145 bis 150° und leitet vermittelst eines Luftstromes 1 Mol. Brom hinüber. Es findet sofort Substitution statt und die Diphenylelessigsäure verwandelt sich nach und nach in eine braune harzige Substanz, welche jedenfalls die Säure $(C_6H_5)_2CBrCO_2H$ enthält. Wir haben auf die Reindarstellung dieser Säure kein Gewicht gelegt, sondern das Reactionsproduct direct mit Wasser oder auch mit ganz verdünnter Barytlösung längere Zeit gekocht. In beiden Fällen trat fast völlige Lösung ein und beim Erkalten der Lösungen (in der Barytflüssigkeit natürlich erst nach dem Ansäuern) setzte sich eine reichliche Krystallisation feiner durchsichtiger Nadeln ab, welche mit concentrirter Schwefelsäure die charakteristische Reaction der Benzilsäure gaben. Alle Krystalle, welche diese Reaction zeigten, wurden in Barytsalz verwandelt und durch häufiges Umkrystallisiren der noch vorhandene diphenylelessigsäure Baryt von dem benzilsauren Salz getrennt; letzteres ist bei Weitem löslicher und läßt sich schliesslich durch Verdunsten der Lösung in derben Krystallen erhalten, welche, wie der Eine von uns schon früher bei der aus Benzil erhaltenen Säure beobachtete, die Eigenschaft besitzen, unter heissem Wasser zu schmelzen. Bei fortgesetztem Umkrystallisiren scheint das Barytsalz eine geringe Zersetzung zu erleiden,

kleine Quantitäten von kohlensaurem Baryt scheiden sich aus und die Flüssigkeit nimmt einen schwachen Geruch nach Benzophenon an. Aus Alkohol krystallisirt das Barytsalz in feinen glänzenden Nadeln, welche keinen Krystallalkohol enthalten.

Die aus dem so gereinigten Barytsalz dargestellte Säure besaß alle Eigenschaften der Benzilsäure. Sie krystallisirte in derselben Weise, hatte denselben ekelhaften bitteren Geschmack, schmolz bei 150° und erstarrte beim Erkalten zu einer amorphen Masse; in höherer Temperatur nahm die geschmolzene Säure eine tiefrothe Farbe an. Mit concentrirter reiner Schwefelsäure gab sie, wie schon oben erwähnt wurde, die charakteristische Benzilsäurereaction: eine schön purpurrothe Flüssigkeit. Diese Reaction ist indessen etwas diffciler Natur; bei Anwendung einer nicht ganz concentrirten Säure tritt sie nicht ein, und auch kleine Verunreinigungen, wie sie in der rohen Schwefelsäure häufig vorkommen, verhindern ihr Auftreten.

Eine im Luftstrom ausgeführte Verbrennung der Säure ergab:

0,1852 Grm. lieferten 0,5003 CO_2 und 0,0854 H_2O .

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_5$
C	73,67	73,73
H	5,12	5,26

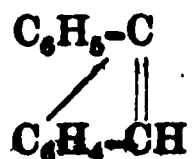
Damit ist denn wohl zur Genüge bewiesen, daß der Benzilsäure in der That die von Städeler vermuthete Zusammensetzung zukommt; daß in ihr die beiden Phenylgruppen an ein und demselben Kohlenstoffatom hängen. Dieses Resultat muß einigermaßen überraschen, da die Benzilsäure aus einem Körper, dem Benzil, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2$, dargestellt werden kann, in welchem man, wie bereits oben erwähnt wurde, die Kohlenstoffgruppierung $\text{C}_6-\text{C}-\text{C}-\text{C}_6$ anzunehmen genöthigt ist. Man

müßte also bei der Bildung der Benzilsäure eine Wanderung der Phenylgruppen von einem Kohlenstoff zum andern annehmen, wenn nicht vielleicht ein complicirter, vorläufig noch nicht zu verfolgender Proceß vorhergeht, welcher Verbindungen liefert, als deren Spaltungsproduct die Benzilsäure auftritt. Ein einfacher chemischer Proceß ist die Benzilsäurebildung keinesfalls, denn oft genug erhält man unter nahezu gleichen Bedingungen gar keine oder doch nur wenig Benzilsäure, sondern Benzoësäure und andere, noch nicht genau untersuchte Producte. So lange diese letzteren nicht näher studirt worden sind und so lange die Constitution des Benzils selbst noch unsicher ist, dürfte es überhaupt als müßig erscheinen, theoretische Speculationen über die Benzilsäurebildung anzustellen. Außerdem sind die Acten über die übrigen, hier sehr in Betracht kommenden Körper noch lange nicht abgeschlossen, wie die neueren Arbeiten von Ammann *) über Hydroben-

*) Die von Fittig über die Ammann'schen Resultate gemachte Mittheilung (diese Annalen 168, 67) enthält die Aeußerung, daß ich die beiden von Ammann erhaltenen Hydrobenzoïne für identisch halte. Diefes ist keineswegs der Fall; bei meiner Besprechung der Benzoïnreihe (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 4, 836) habe ich mich nicht so bestimmt ausgedrückt und nur auf Grund der damaligen Annahme Fittig's, beide Hydrobenzoïnchloride seien identisch, von einer möglichen Identität gesprochen, welche Ansicht durch das verschiedene Verhalten der Hydrobenzoïne gegen Salpetersäure noch nicht widerlegt ist, da physikalisch verschiedene Zustände häufig auch auf einzelne Derivate übergehen. Einen weiteren Beweis für die damals ausgesprochene Ansicht könnte ich jetzt darin finden, daß beide Chloride denselben Kohlenwasserstoff „Tolan“ liefern; ich halte es jedoch für viel wahrscheinlicher, daß beide wirklich chemisch verschieden sind und den von Fittig mitgetheilten Formeln entsprechen. Drücken diese Formeln ($C_6H_5-CHOH-CHOH-C_6H_5$ und $C_6H_5-CH.OH-C_6H_4-CH_2OH$) in der That die Constitution der beiden Hydrobenzoïne aus, so

zoïn und von Radziszewski über Desoxybenzoïn beweisen und darf daher wohl erwartet werden, daß weitere Versuche das nöthige Material liefern werden, um die erwähnte Bildung genau verfolgen und aufklären zu können.

kann das aus den Chloriden beider durch den Austritt von 2 HCl entstehende Tolan unmöglich die Formel $C_6H_5-C\equiv C-C_6H_5$ besitzen, es kann vielmehr nur der Formel



entsprechen. Ich hatte gehofft, diese Formel mit einiger

Leichtigkeit nachweisen zu können und habe deshalb Herrn Forst veranlaßt, das Tolan zu oxydiren, in der Voraussetzung, eine Benzoylbenzoësäure zu erhalten. Dieses hat sich vor der Hand noch nicht bestätigt, wir haben außer Kohlensäure und Essigsäure nur Benzoesäure auffinden können, wollen jedoch den Versuch, da er von Wichtigkeit ist, nochmals wiederholen. Auch das Ammann'sche Isohydrobenzoïn werden wir, da Fittig auf eine Fortsetzung der Ammann'schen Versuche verzichtet hat, oxydiren; es muß bei der Oxydation, wenn die Formel $C_6H_5-CH.OH-C_6H_5-CH_2OH$ richtig ist, eine Benzoylbenzoësäure liefern.

Th. Zincke.

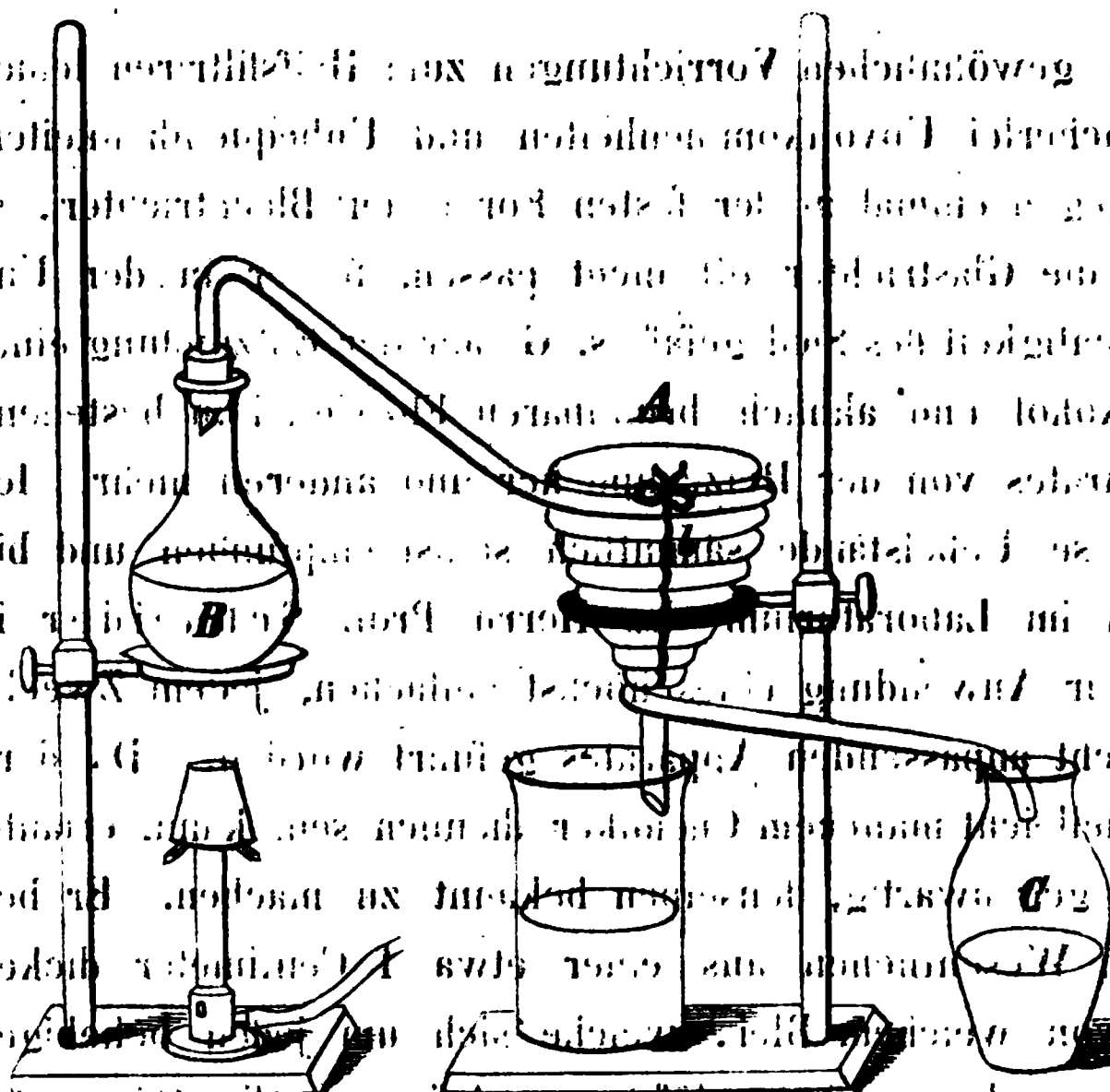
Einfache Vorrichtung zum Filtriren bei höheren Temperaturen;

von Dr. *A. Horvath* aus Kieff.

Die gewöhnlichen Vorrichtungen zum Heißfiltriren leiden an mancherlei Unvollkommenheiten und Unbequemlichkeiten. Diese liegen einmal in der festen Form der Blechtrichter, in welche die Glastrichter oft nicht passen, ferner in der Undurchsichtigkeit des Siedegefäßes, Gefahr der Entzündung eines aus Alkohol und ähnlich brennbaren Flüssigkeiten bestehenden Filtrates von der Heizlampe her und anderen mehr. Ich habe diese Uebelstände sämmtlich selbst empfunden und bin dadurch im Laboratorium des Herrn Prof. Schneider in Wien zur Anwendung eines höchst einfachen, jedem Zwecke sich leicht anpassenden Apparates geführt worden. Da derselbe vielleicht manchem Chemiker dienlich sein kann, erlaube ich mir gegenwärtig, denselben bekannt zu machen. Er besteht im Wesentlichen aus einer etwa 1 Centimeter dicken Röhre von weichem Blei, welche sich um jeden beliebigen Glastrichter herumwinden läßt, so daß sich die Gänge der Spirale dicht berühren. A zeigt den so hergerichteten Trichter. Das auf beiden Seiten genügend lange Rohr wird von der obersten Spiralmündung aus als Dampfableitungsrohr in das beliebig weit weg zu stellende Siedegefäß B luftdicht eingesetzt, andererseits mit einem Recipienten für die condensirten Dämpfe in Verbindung gebracht; selbstverständlich kann dieß auch durch Vermittelung eines Kühlers geschehen.

Je nach der Temperatur, bei welcher die Filtration vorgenommen werden soll, kann man Flüssigkeiten von verschiedenen Siedepunkten anwenden, d. h. außer Wasser noch Aether, Schwefelkohlenstoff, Alkohol, Benzol, Anilin u. s. w.

Will man die einzelnen Windungen fest zusammenhalten, so läßt sich dies durch Zwischenflechten eines doppelt genommenen Bindfadens wie bei **b** außerordentlich schnell erreichen. Die Verbindung ist dann nach dem Gebrauche eben so leicht wieder gelöst.



Ueber Aldehydderivate des Naphtylamins;

von Dr. G. Papasogli.

(Eingelaufen den 2. November 1873.)

In einigen im Laufe der letzten zehn Jahre in diesen Annalen mitgetheilten Abhandlungen hat Prof. Hugo Schiff die Einwirkung der Aldehyde auf Amine und Amide zum Gegenstand eines eingehenderen Studiums gemacht. Bezüglich der Säureamide haben jene Studien durch einige im Strecker'schen Laboratorium ausgeführte und ebenfalls in diesen Annalen (1869 bis 71) veröffentlichte Untersuchungen eine werthvolle Ergänzung und Erweiterung erfahren. Es ist endlich durch Lazorenko (Zeitschr. für Chemie 1871) dargethan worden, daß Nitranilin sich gegen Aldehyde eben so verhält, wie Anilin. Unter Anderem hat Prof. Schiff auch nachgewiesen, daß die Sulfite organischer Basen sich mit den Aldehyden in ähnlicher Weise zu wohlkrystallisirten Verbindungen vereinigen, wie die Sulfite der Alkalien und daß das Isatin sich in dieser Beziehung ganz wie ein Aldehyd verhält.

Um der durch diese Untersuchung gewonnenen Klassenreaction eine noch allgemeinere Anwendung zu verschaffen, habe ich versucht, dieselbe auf eine organische Base zu übertragen, welche in der Zwischenzeit leichter in größeren Mengen zugänglich geworden ist, nämlich auf das Naphtylamin.

Suspendirt man frisch destillirtes Naphtylamin in Wasser von etwa 50° und leitet einen Strom von Schwefligsäuregas ein, so löst sich das Naphtylamin allmählig zu einer röthlich-gelben Flüssigkeit auf; beim Erkalten krystallisirt ein Polysulfit in rosettenförmig vereinigten perlmutterglänzenden Blättern.

Dieses Salz erhält sich auch am Lichte unverändert, so lange es sich in der mit schwefliger Säure gesättigten Flüssigkeit

befindet. Nimmt man es heraus und trocknet es zwischen Löschpapier, so verliert es fortwährend schweflige Säure und zuletzt bleibt reines Naphtylamin, welches man in dieser Weise leicht farblos erhalten kann. Auch das auf solche Art gereinigte Naphtylamin ertheilt der Haut den eigenthümlich unangenehmen Geruch.

Versetzt man die überschüssige schweflige Säure enthaltende warme wässerige Lösung des Naphtylaminsulfits tropfenweise unter Umschütteln mit Benzaldehyd, so entsteht ein sich lösender Niederschlag und beim Erkalten erhält man baumförmig vereinigte Blättchen einer Aldehydverbindung. Diese hält sich in verschlossenem Gefäß und bei mittlerer Temperatur längere Zeit unverändert; sie löst sich leicht in Alkohol, wenig in Aether und in reinem Wasser. Die Analysen ergeben eine der Formel des *Naphtylaminbenzoylbisulfits* $C^{10}H^9N$, SH^2O^3 , C^7H^6O entsprechende Zusammensetzung.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	61,63	61,1 bis 61,9
Wasserstoff	5,13	5,1 bis 5,4
Schwefel	9,66	9,7 bis 10,2.

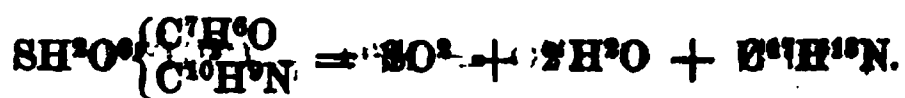
Wird die Verbindung erwärmt, so verwandelt sie sich allmählig in ein leicht schmelzbares Harz, während sich Wasserdampf und schweflige Säure entwickeln. Wird der Rückstand mehrmals in Aether gelöst und durch gewässerten Weingeist ausgefällt, so erhält man schliesslich ein anscheinend krystallinisches hellgelbes Pulver, welches sich nicht in Wasser, wohl aber in absolutem Alkohol löst.

Die Zusammensetzung entspricht der Formel :



	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	88,82	88,6
Wasserstoff	5,62	5,6.

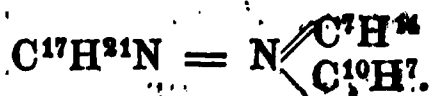
Die Bildung erfolgt nach der Gleichung :



Die Verbindung bildet keine Salze und giebt auch kein Chloroplatinat. Aehnlich dem Benzaldehyd verhalten sich gegen Naphtylaminsulfit Cumin-, Anis-, Cinnamyl- und Salicyl-Aldehyd, die betreffenden Derivate sind sämmtlich krystallisirt.

Weit weniger elegant ist die Einwirkung der Fettsäurealdehyde. Acetaldehyd wirkt selbst auf die verdünnte Lösung des Sulfits derart energisch, daß der Aldehyd zum Theil in Aldehydharz verwandelt wird. Weniger energisch wirken Butyr-, Valer- und Oenanth-Aldehyd; aber in allen diesen Fällen ist die krystallinische Sulfitverbindung mit einer grossen Menge der amidartigen Substanz vermengt, welche in secundärer Reaction entsteht. Die so erhaltenen Gemenge sind zuerst weiche orangefarbene Harze, welche unter der Flüssigkeit erst später erhärten.

Zur Probe habe ich das Derivat des Oenanthols analysirt, nachdem ich durch Erwärmen zuerst die secundäre Reaction vervollständigt hatte. Die in Aether und Alkohol lösliche, in Wasser unlösliche Verbindung bildet eine gelbe glasartige Masse ohne basische Eigenschaften. Die Analyse ergab einen dem Schwefelgehalt entsprechenden Verlust an Kohlenstoff, aber die erhaltenen Werthe sprechen deutlich zu Gunsten der Formel :



	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	85,4	82,8 bis 83,2
Wasserstoff	8,8	8,8 bis 9,1.

Dieselbe Substanz erhielt ich direct durch Einwirkung von Oenanthol auf eine Lösung von Naphtylamin in wasserfreiem Aether, wobei sich reichlich Wasser ausschied. Die Reaction ist also vollständig analog derjenigen anderer organischer Monamine.



Andere fette Aldehyde zeigen ganz das gleiche Verhalten.

Aceton wirkt auf Naphtylaminsulfit nicht ein. Cinchonin-bisulfit ergab mir keine Aldehydverbindung, und Prof. Hugo Schiff, in dessen Laboratorium ich diese Untersuchung ausgeführt habe, ermächtigt mich hinzuzufügen, daß er auch mit den Bisulfiten anderer natürlicher Alkaloide und mit dem Bisulfit des Paraconiins *kein* Aldehydderivat erhalten konnte.

Einwirkung von Amiden auf Phenole;

von Dr. J. Guareschi.

(Eingelaufen den 2. November 1873.)

Es ist den Chemikern geläufig, daß die zusammengesetzten Aether sich durch Ammoniak in ein Säureamid und in Alkohol spalten lassen. Ob man etwa unter besonderen Bedingungen aus Alkoholen und Amiden wieder zusammengesetzte Aether erzeugen könne, wird durch die bis jetzt vorliegenden Experimente nicht entschieden. Wir wissen nach Angaben von Bunge, daß Harnstoffnitrat mit Alkohol erwärmt Urethan erzeugt; ein gleiches Resultat erhielt Hofmann mit Harnstoff; mit Amylalkohol erhielt er Amylallophanat. Baeyer stellte Biuret durch Erhitzen von Harnstoff mit Phenol dar. Der Harnstoff, in welchem man 2 NH² mit demselben Kohlenstoffatom verbunden annimmt, verhält sich indess in vielen Reactionen in anderer Weise als die gewöhnlichen Säureamide, in welchen jedes Kohlenstoffatom mit nur *einem* NH² verbunden betrachtet wird.

Um zu prüfen, in welcher Weise Alkohole und Phenole auf Amide einwirken, habe ich zunächst das Verhalten des

Benzamids zu Phenol studirt. Die Umsetzung könnte hier nach einer der folgenden drei Gleichungen erfolgen :

- I. $C^6H^5.OH + C^7H^5O.NH^3 = NH^3 + C^6H^5.O.C^7H^5O.$
- II. $C^6H^5.OH + C^7H^5O.NH^3 = C^6H^5.NH^3 + C^7H^5O.OH.$
- III. $C^6H^5.OH + C^7H^5O.NH^3 = H^2O + C^7H^5O.NH.C^6H^5.$

Der Versuch lehrt, daß die Umsetzung vollständig nach Reaction I. erfolgt, also gerade entgegengesetzt der Reaction, nach welcher Benzamid und Phenol aus Ammoniak und Phenylbenzoat entsteht.

Das Benzamid wurde nach einer vor Kurzem von Kekulé angegebenen Methode durch Erhitzen von Benzoësäure mit Ammoniumsulfocyanat dargestellt. Zu jeder Operation dienten 100 Grm. Säure und 62 Grm. wohlgetrockneten Sulfocyanats, welche 6 bis 7 Stunden auf 150 bis 170° erhitzt wurden. Nach mehrmaliger Krystallisation wurden etwa 65 pC. der Benzoësäure an Benzamid erhalten. Aus den ammoniakalischen Mutterlaugen kann etwa die Hälfte der nicht umgewandelten Benzoësäure wieder erhalten werden. Den Schmelzpunkt des reinen Benzamids fand ich bei 125 und nicht 115°, wie gewöhnlich angegeben wird.

24 Grm. Benzamid und 18 Grm. Phenol (entsprechend gleichen Moleculen) wurden 28 Stunden lang am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt, so lange sich eben noch reichlich Ammoniak entwickelte. Die nach dem Erkalten dickflüssige Masse wurde zuerst mit warmem Wasser gewaschen, um eine geringe Menge unveränderten Benzamids zu entfernen, dann mit verdünnter Kalilauge zur Elimination des überschüssigen Phenols und schliesslich wieder mit Wasser, wobei das Ganze zu einer Krystallmasse gestand. Diese wurde unter Zusatz von Thierkohle einige Mal aus Alkohol umkrystallisirt und betrug zuletzt im farblosen Zustand 14 Grm.

Diese Substanz besitzt alle Eigenschaften des Phenylbenzoats, schmilzt bei 68 bis 69° und kann bis zu 25° flüssig

bleiben. Auch die Analysen lassen keinen Zweifel über die Natur dieses Körpers. Es wurden folgende Resultate erhalten :

	Substanz	CO ²	H ² O
I.	0,222	0,656	0,107
II.	0,231	0,663	0,106
III.	0,220	0,632	0,102
IV.	0,214	0,612	0,102

	Berechnet	Gefunden			
	C ¹⁸ H ¹⁰ O ³	I.	II.	III.	IV.
C	78,28	78,14	78,35	78,37	78,04
H	5,05	5,36	5,10	5,14	5,29
O	16,17	—	—	—	—

Destillirt unverändert und siedet bei 314° (corrigirt) bei Normaldruck. Aus der Lösung in Aetheralkohol erhält man bei langsamer Verdunstung bis zu 2 CM. lange Prismen. Als Nebenproduct entsteht bei dieser Reaction wenig Benzonitril und etwas Benzoësäure, für welch' letztere der Schmelzpunkt 121° verificirt wurde.

Phenol und Acetamid. — 15 Grm. Acetamid wurden mit 24 Grm. Phenol so lange am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt, bis die Entwicklung von Ammoniak fast ganz aufhörte. Durch fractionirte Destillation des Products wurde eine bei 190 bis 194° siedende Flüssigkeit erhalten, welche alle Eigenschaften des Phenylacetats C²H³(C⁶H⁵)O² besitzt. Geringe Mengen von Phenol und von Acetamid gehen mit dem Phenylacetat unverändert über.

Benzamid und Kresol. — Das angewandte Kresol kochte zwischen 197 und 200° und erstarrte in der Kälte fast vollständig zur Krystallmasse; es wurde mit Benzamid zu gleichen Moleculargewichten 8 bis 10 Stunden lang zum Sieden erhitzt. Es entwickelt sich reichlich Ammoniak und man erhält eine flüssige Masse, welche in ähnlicher Weise gereinigt wird, wie

dieses oben bei dem Phenylbenzoat angegeben ist. Die zurückbleibende Krystallmasse wurde durch Auspressen zwischen Löschpapier von anhängendem Benzonitril befreit und dann aus Aetheralkohol umkrystallisirt. Das Kresylbenzoat wurde in prachtvollen farblosen Tafeln erhalten, welche bei 70° schmolzen.

Benzamid und Methylsalicylat. — Mittels letzteren Aethers, welcher nebst dem Phenolhydroxyl noch die Gruppe (CO.O.CH₃) enthält, sollte das Methylbenzoylsalicylat von Gerhardt $C^6H^4 \begin{cases} O.C^7H^5O \\ CO.O.CH^3 \end{cases}$ erhalten werden. Es entwickelt sich allerdings viel Ammoniak, aber die Reaction verläuft in etwas complicirter Weise; denn beim Erhitzen von gleichen Moleculargewichten obiger Substanzen tritt auch noch Ammoniumcarbonat und eine eigenthümliche stickstoffhaltige Substanz auf. Nachdem die Einwirkung 24 bis 30 Stunden gedauert hatte, behandelte ich die Masse mit warmem Wasser, welches etwas Benzamid auszog. Durch verdünnte Kalilauge wurde dann Methylsalicylat und Salicylsäure entfernt und schliesslich wieder mit Wasser gewaschen. Es blieb in dieser Weise eine braune Flüssigkeit, welche beim Erwärmen mit Alkohol Benzonitril und Phenylbenzoat abgab, während eine gelbe krystallinische Substanz ungelöst blieb. In solcher Weise wurden aus 38 Grm. Methylsalicylat und 30 Grm. Benzamid 4 Grm. jener gelben Substanz, 4 Grm. Benzonitril und etwa 18 Grm. Phenylbenzoat erhalten; letzteres repräsentirt somit das Hauptproduct der Reaction.

Die gelbe krystallinische Substanz wurde mit warmem Alkohol gewaschen und dann aus Chloroform umkrystallisirt. Von verschiedenen Darstellungen herrührende Substanzen ergaben bei der Analyse die folgenden Resultate :

	Substanz	CO ²	H ² O	N
I.	0,200	0,577	0,092	—
II.	0,264	0,718	0,115	—
III.	0,822	0,920	0,140	—
IV.	0,464	—	—	0,0588
V.	0,427	—	—	0,0546
VI.	0,328	—	—	0,0427.

Hieraus berechnet sich in Procenten :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C	78,68	78,29	77,95	—	—	—
H	5,11	4,88	4,85	—	—	—
N	—	—	—	12,67	12,78	13,02

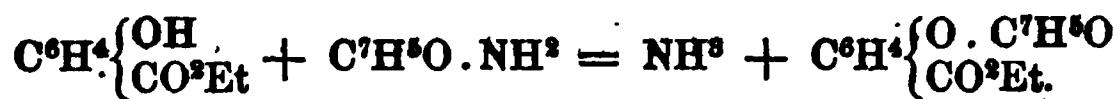
Dieser Zusammensetzung entspricht zunächst die Formel

$C^{78}H^{51}N^{13}O$ mit 78,14 pC. C, 5,11 pC. H und 13,02 pC. N.

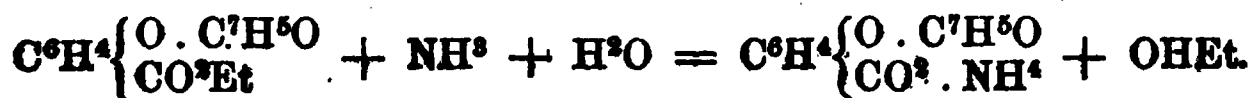
Die aus Chloroform krystallisirte sehr voluminöse Krystallmasse besteht aus kleinen gelben glänzenden Nadeln, welche in Wasser, Alkohol und Aether selbst in der Wärme nur äußerst wenig löslich sind, aber von heißem Chloroform in reichlicher Menge aufgenommen werden. Unlöslich in kochender wässriger Kalilauge, löslich dagegen in weingeistiger. Unlöslich in concentrirter Salzsäure, löst sie sich in kalter concentrirter Schwefelsäure mit orangerother Farbe; Wasser fällt daraus die unveränderte Substanz. Wird die Schwefelsäurelösung erwärmt, so färbt sie sich gelb und Wasser fällt nun nichts mehr. Schmilzt bei 254 bis 256° (corrigirt) und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Im Silbertiegel mit Kali geschmolzen entwickelt sich Ammoniak und die Schmelze enthält Benzoësäure und Salicylsäure. In ihren Eigenschaften erinnert diese Substanz an die Verbindungen, welche Laurent und Gerhardt bei Einwirkung von Ammoniak und Blausäure auf Bittermandelöl und Salicylaldehyd erhielten (Azobenzoylhydrür, Cyanazobenzoylhydrür, Benzimid u. s. w.), aber in der Zusammensetzung weichen diese Verbindungen von der hier beschriebenen bedeutend ab. Die vorliegenden Daten sind nicht ausreichend zur Discussion einer Constitutionsformel.

Benzamid und Aethylsalicylat. — Diese beiden Körper wurden zusammen erhitzt, um zu prüfen, ob etwa das Alkoholradical auf die Bildung der so eben beschriebenen Substanz von Einfluss ist. Es entwickelt sich Ammoniak, Ammoniumcarbonat, Aethylalkohol und das gereinigte Product giebt Benzonitril, Phenylbenzoat und dieselbe stickstoffhaltige Substanz. Es ist deren Bildung also von der Natur des Alkoholradicals unabhängig, nicht aber, wie es scheint, von dem Vorhandensein desselben überhaupt; denn nachdem ich Benzamid mit Salicylsäure mehrere Stunden lang zum Sieden erhitzt hatte, konnte ich jene Substanz unter den Reactionsproducten *nicht* finden.

Wie angegeben ist bei der Einwirkung von Benzamid auf die Salicyläther Phenylbenzoat das Hauptproduct, ausserdem entsteht Ammoniak, Alkohol, Ammoniumcarbonat und Benzonitril. Höchst wahrscheinlich wirkt das Benzamid in erster Reaction auf das Phenolhydroxyl der Salicyläther ein und bildet einen Benzoylsalicyläther :



Letzterer verwandelt sich dann unter dem Einfluss des Ammoniaks und des von der Benzonitrilbildung herrührenden Wassers in Ammoniumbenzoylsalicylat und Alkohol :



Die Ammoniumverbindung spaltet sich dann unter dem weiteren Einfluss des Wassers in Phenylbenzoat und Ammoniumcarbonat :



Nach den Erfahrungen von Gerhardt ist es in der That bekannt, dass die Benzoylsalicylsäure sich bei dem Versuch, sie zu destilliren, in Kohlensäure und Phenylbenzoat zersetzt.

Es ist noch zu bemerken, dass bei Versuchen, in welchen die sich entwickelnden Gase in verdünnter Salzsäure aufgefangen wurden, die Gegenwart von Alkoholbasen neben Ammoniak nicht nachgewiesen werden konnte.

Die vorstehende Untersuchung ist in Prof. Hugo Schiff's Laboratorium in Florenz ausgeführt worden.

Zur Geschichte des Cymols;

von Denselben.

(Eingelaufen den 2. November 1873.)

In den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft 5, 439 und 641 hat Prof. Hugo Schiff einige Versuche bezüglich der Umwandlung von Cymol in Terpentinöl erwähnt, welche Louguinine und ich im Jahre 1871 im Florentiner Laboratorium ausgeführt haben. Wir haben beide die Nothwendigkeit erkannt, diese Versuche mit neuen Materialien zu wiederholen. Eine betreffende Notiz von Louguinine ist durch Prof. Schiff bereits in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft 5, 730 mitgetheilt worden. Nachdem Prof. Schiff gefunden hatte, dass das natürliche Cymol Drehungsvermögen besitzt *), gewann indessen die angeregte Frage ein vermehrtes Interesse, und wenn ich auch in Betreff der Wasserstoffaddition keine bestätigenden Resultate mittheilen

*) Nach einer Mittheilung von Herrn Paternò an Prof. Schiff besitzt ein in der Palermitaner Sammlung befindliches Cymol ebenfalls starkes Drehungsvermögen. Dieses Cymol ist aus einer grösseren Menge von Cuminöl dargestellt, kocht ohne Correction zwischen 171 und 177° und enthält kein Terpentinöl.

kann, so glaube ich doch, daß die Versuche, mit denen ich seit längerer Zeit beschäftigt war, für die Geschichte des Cymols nicht ohne Interesse sind.

Das aus einer Leipziger Fabrik stammende Cuminöl ist als unverfälscht verkauft worden. Es wurde daraus das Cymol durch häufige fractionirte Destillation abgeschieden und durch Natriumbisulfit gereinigt. Destillation über Natrium konnte bei Versuchen natürlich nicht als Reinigungsmittel angewandt werden, bei denen es sich um den Nachweis einer Wasserstoffaddition handelt. Alle Siedepunkte wurden mit demselben Thermometer bestimmt und die Angaben sind für die Abweichung des Thermometers und für den herausragenden Quecksilberfaden corrigirt. Das angewandte Amalgam enthielt etwa 4 pC. Natrium. Nach Abscheidung einer geringen unterhalb 174° siedenden Portion wurden die anderen Antheile unter Aufsatz einer Kugelröhre in drei constant siedende Portionen gespalten, welche sich sämmtlich rechtsdrehend zeigten. Die Drehung ist für den gelben Strahl bestimmt und für eine Länge von 200 MM.

	Siedepunkt	Drehung
1.	174 bis 176°	25,3°.
2.	176 bis 178°	18,9°.
3.	178 bis 181°	10,7°.

Zur Bestimmung der Drehung diente das Wild'sche Strobometer und es wurde jedesmal das Mittel aus einer Anzahl von Ablesungen genommen.

Die unter 174° siedende Portion mußte im Falle einer Verfälschung mit einem Tereben letzteres in größerer Menge enthalten; es wurde daher mit Salpetersäure und Alkohol behandelt, aber es haben sich selbst nach einem Jahre keine Krystalle von Terpin gebildet. Einem andern Theil derselben Portion wurde etwas Terpentinöl zugesetzt, einem dritten außer letzterem auch noch Benzol und wurden zur Gegen-

probe ebenfalls zur Terpinbildung hingestellt. Nach einiger Zeit hatten sich Krystalle abgeschieden. Es ist zu bemerken, daß die mit Benzol versetzte Probe erst nach Zusatz eines Krystalles von Terpin letzteres in größerer Menge abschied. Es ist also dieser Umstand nicht außer Acht zu lassen und diese Probe jedesmal anzustellen, ehe man auf Mangel von Terpinbildung schließt.

Ich habe noch besonders nachgewiesen, daß das Cuminöl kein Drehungsvermögen besitzt. Eine geringe Rechtsdrehung von $0,5^\circ$ für 200 MM. kann auf Rechnung einer Spur von zurückgehaltenem Cymol gesetzt werden.

Nachdem auch bei den höher siedenden Antheilen der Mangel von Terpinbildung nachgewiesen war, wurden dieselben in Aetheralkohol gelöst und 20 Tage lang unter öfterem Umschütteln der Einwirkung des Amalgams ausgesetzt, so daß im Ganzen 3 Kilogramm Amalgam verbraucht wurden. Von Zeit zu Zeit wurde etwas Salzsäure zugesetzt. Schließlich wurde die klare Flüssigkeit abgegossen, der Aether und ein Theil des Alkohols abdestillirt, das Cymol durch Wasser ausgefällt, über Chlorcalcium getrocknet und systematisch fractionirt. Der Siedepunkt zeigte sich etwas niedriger. Eine kleine Menge ging unter 172° über und ebenfalls eine geringe zwischen 178 und 181° . Die anderen Portionen zeigten für 200 MM. die folgenden Drehungsvermögen :

172 bis 176°	$22,7^\circ$ nach rechts.
176 bis 178°	$11,4^\circ$ „ „

Weder die unterhalb noch die oberhalb 172° siedende Portion gab bei betreffender Behandlung Krystalle von Terpin. Auffallend ist, daß das Cymol und besonders die höher siedenden Antheile die Korkstopfen bleichen und brüchig machen gerade wie das Terpentinöl. Daß die Kohlenwasserstoffe C^nH^{2n-6} aus dem Theeröl die Indigolösung entfärben, ist bereits früher durch Berthelot (Bulletin 1867, 109) beobachtet worden.

Auch Diamylen $C^{10}H^{20}$ entfärbt die Korke und verhärtzt, ähnlich dem Terpentinöl.

Nach dem Vorhergehenden scheint es mir wahrscheinlich, dass das Cuminöl zwei Cymole enthalte, von welchen mindestens das eine rechtsdrehend ist.

Da Terebene in Cymol umgewandelt werden können, so ist es fast gewiss, dass letzteres durch Wasserstoffaddition auch wieder in Tereben übergeführt werden kann; es handelt sich nur darum, eine Methode zu finden, durch welche diese Wasserstoffaddition in grösserer Menge bewerkstelligt werden kann. Bei meinen Versuchen habe ich möglichste Sorgfalt darauf verwandt, nach der Einwirkung des Amalgams Alkohol und Aether vollständig zu trennen. Es zeigte sich nach jener Trennung eine geringe Erniedrigung des Siedepunkts, welche vielleicht darauf hindeutet, dass sich auch hier ein Tereben in geringer Menge gebildet habe. War dieß der Fall, so ist jedenfalls bewiesen, dass das etwa entstandene Tereben kein grösseres Drehungsvermögen besitzt, als das angewandte Cymol. Bezüglich der früher mit Louguinine angestellten Versuche, bei welchen wir ein Tereben in grösserer Menge erhielten, komme ich zu demselben Schluss, dass nämlich die früher untersuchten Cuminöle, und namentlich das 1871 verarbeitete, von vorn herein durch ein Tereben (etwa Citronenöl) verfälscht war.

Die vorstehende Untersuchung ist in Prof. Hugo Schiff's Laboratorium in Florenz ausgeführt worden.

Die Bestimmung des Drehungsvermögens der natürlichen Cymole von genau bekannter Herkunft und der künstlichen Cymole von genauer studirten Eigenschaften wäre gewiss von einigem Interesse. Man könnte hierdurch vielleicht noch Differenzen auffinden, wo es andere Mittel nicht gestatten; denn von vielen Cymolen sind nicht einmal die Eigenschaften

in solcher Weise studirt, dass man ein Urtheil über deren Isomerie oder Identität fällen könnte. Man beachte die verschiedenen, zwischen 170,5 und 179° schwankenden Angaben über den Siedepunkt natürlicher Cymole, und man vergesse nicht, dass die jetzt allgemeiner angenommenen Ansichten über die Constitution aromatischer Verbindungen die Existenz von 22 isomeren Cymolen möglich erscheinen lässt. Was bis jetzt über isomere (und vielleicht theilweise identische) Cymole bekannt ist, habe ich im Folgenden übersichtlich zusammengestellt *):

A. Natürliche Cymole.

I. Aus Römischkümmelöl (Gerhardt und Cahours, Ann. chim. phys. [3] 11).

Siedepunkt 176 bis 177° — D = 0,86. — Oxyde mit NH_4O^+ giebt Paratoluylsäure, mit CrO_3 Terephthalsäure. — Sulfo-cymolsaurer Baryt enthält 3 H_2O .

Dieses Cymol gilt für identisch mit

1. Camphercymol (nach Kekulé und Dittmar, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 8, 895).

2. Ptychotis- und Thymocymol (Fittica, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 8, 988).

3. Aus Myristicol mit PCl_5 oder ZnCl_2 } Wright (Journal
4. Aus Hesperidenbromür } chem. soc. [2] 11,
5. Aus Muskatnüssöl } 686.

Gladstone fand für 1, 3, 4, 5, sowie für Cymol aus Cuminöl und aus Terpentinöl dieselbe Dichte 0,86, denselben Refraktionsindex 1,48 und dieselbe Dispersion 0,035. Drehungsvermögen fehlte.

*) Während seiner Versuche über Cymol hat Dr. Guareschi zum vergleichenden Studium der Eigenschaften alles über Cymol Bekannte mit grossem Fleisse zusammengestellt. Da sich gegenwärtig viele Chemiker mit Studien über Cymol beschäftigen, so ist es wohl für die einzelnen Forscher, wie auch für die Leser der betreffenden Abhandlungen sehr förderlich, eine Uebersicht über das vorhandene Material zu erlangen. Ich habe deshalb Dr. Guareschi veranlasst, die von ihm gesammelten Notizen hier abdrucken zu lassen.

Schiff.

Vgl. auch Beilstein und Kupffer, diese Annalen 170, 282.

D. R.

6. Aus Terebenhibromür $C^{10}H^{16}Br^2$. (Williams, Jahresber. für Chem. u. s. w. für 1860, 495, auch aus gebromtem Caoutchou; Oppenheim, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 5, 94; Barbier, Bulletin 13, 16).
7. Aus Terpentinöl und Jod. (Kekulé, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 6, 437).

II. Aus *Cicuta virosa* (Trapp, diese Annalen 109, 386).
Siedepunkt 176° . — Bildet eine Sulfosäure.

B. Synthetische Cymole.

- III. Propylmethylbenzin (nach Fittig, Schaeffer und König, diese Annalen 149, 324, identisch mit Camocymol).
- IV. Isobutylbenzin (Riebs, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 3, 758 und 779).
Siedepunkt 159 bis 161° . — $D = 0,8577$ bei 16° . — Oxyd. mit CrO^3 giebt Benzoëssäure.
- V. Paradiäthylbenzin (Fittig, Zeitschrift für Chemie 1866, 358).
Siedepunkt 178 bis 179° . — Oxyd. mit NHO^3 giebt Aethylbenzoëssäure, mit CrO^3 Terephtalsäure.
- VI. Aethyldimethylbenzin (Fittig und Ernst, diese Annalen 139, 192).
Siedepunkt 184° . — $D = 0,878$ bei 20° . Trinitroderivat schmilzt bei 119° . — Brom giebt ein krystallinisches Bromür $C^{10}H^{12}Br^2$. Oxyd. mit CrO^3 giebt eine Säure $C^9H^8O^4$.
- VII. Tetramethylbenzin (Fittig und Jannasch, Zeitschrift für Chemie 1870, 161).
Schmilzt bei 78 bis 79° . — Siedepunkt 189 bis 191° . — Oxyd. mit NHO^3 giebt Camylsäure $C^6H^2(OH^2)^2CO^2H$ und Camidinsäure $C^6H^2(OH^2)^2(CO^2H)^2$.

C. Cymole aus Terebenen.

- VIII. Terpentinöldampf und CO^2 (Deville, Ann. chim. phys. [2] 35, 66).
Wurde nur analysirt.
- IX. Aus Terpentinöl und Schwefelsäure (Riban, Bulletin [2] 20, 104).
Siedepunkt 174 bis 176° . — Barytsalz der Sulfosäure enthält $2 H^2O$.
Wright (a. a. O.) glaubt, daß dieses Cymol im Terpentinöl präexistire und nicht erst durch die Schwefelsäure erzeugt werde.

- X. Aus Carvol durch Zinkpulver (Arndt, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **1**, 794).

Siedepunkt 176 bis 178°. — Oxyd. giebt Terephthalsäure. — Bildet eine Sulfosäure.

(Diese drei Cymole sind vielleicht mit Cumocymol identisch.

D. Verschiedene andere Cymole.

- XI. Aus dem Theeröl (Mansfield, diese Annalen **69**, 244).

Siedet nach Berthelot (Bulletin **7**, 41) bei 179 bis 180° und ist wahrscheinlich ein Tetramethylbenzin; er nimmt aber auch noch (Bulletin **8**, 228) ein Diäthylbenzin im Theeröl an. Nach Romier (Bulletin **19**, 435) enthält das Theeröl noch ein bei 196° siedendes, nicht in SHO^4 lösliches Cymol, welches ein bei 205° schmelzendes Trinitroderivat bildet.

- XII. Aus Mesityloxyd $\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}$ und Schwefelsäure (Holtmeyer, Zeitschrift für Chemie 1867, 688).

Siedepunkt 195°. — Giebt ein Bromür $\text{C}^{10}\text{H}^{12}\text{Br}^2$ und ein krystallinisches Trinitroderivat. Oxyd. mit NHO^3 giebt eine krystallinische Säure und Geruch nach Buttersäure.

- XIII. Einwirkung von Jod oder NHO^3 auf Wurmseedöl (Hirzel, Jahresber. für Chemie u. s. w. für 1855, 655).

- XIV. Ein von Claus bei Destillation von Campher mit Jod erhaltener Kohlenwasserstoff wird von Gerhardt (Traité **3**, 694) für Cymol gehalten.

- XV. Kohlenwasserstoff vom Siedepunkt 171° aus Birkenrindenöl (Gladstone, Jahresber. für Chemie u. s. w. für 1863, 547).

- XVI. Im Steinöl von Borslaw (Pöbel und Freund, diese Annalen **115**, 19). Nach einer Bauschanalyse mehrerer Sulfosalze.

- XVII. Aus Wermuthöl durch P^2O^5 (Leblanc, Ann. chim. phys. [3] **16**, 333). Im Geruch dem Camphercymol ähnlich.

Ueber die unter XIII. bis XVII. aufgeführten Kohlenwasserstoffe liegen nur höchst unbestimmte Angaben vor.

Ueber Aconsäure,

von *Franz Meilly*.

(Eingelaufen den 23. December 1878.)

Es sind gegenwärtig nicht weniger als vier wohlcharakterisirte Säuren : die Itaconsäure, Citraconsäure, Mesaconsäure und Paraconsäure bekannt, welchen die Formel $C_5H_6O_4$ nach zahlreichen Analysen zugeschrieben werden muß. Sie können mit Leichtigkeit entweder durch bloßes Erhitzen, oder durch Einwirkung chemischer Reagentien ineinander übergeführt werden und liefern bei der Destillation der freien Säuren oder geeigneter Verbindungen derselben sämmtlich Citraconsäureanhydrid und Abkömmlinge desselben. Zu ihrer Darstellung benutzt man im Allgemeinen die Itaconsäure, da diese aus dem öligen Destillat der Citronensäure in reichlicher Menge am leichtesten erhalten werden kann.

Itaconsäure liefert beim Erhitzen Citraconsäureanhydrid, woraus Citraconsäure gewonnen werden kann; Citraconsäure verwandelt sich beim Kochen mit Salpetersäure in Mesaconsäure; Itamonochlorbrenzweinsäure, eine Verbindung von Salzsäure mit Itaconsäure, zersetzt sich in kochendem Wasser in Paraconsäure und Salzsäure. Man kann so von der Itaconsäure zu den anderen drei isomeren Säuren gelangen.

Die Itacon-, Citracon- und Mesaconsäure geben nach *Kekulé's**) Untersuchungen immer je drei Reihen von isomeren Abkömmlingen, welche ihrer Bildungsweise nach große Aehnlichkeit mit den von demselben Forscher dargestellten Abkömmlingen der Fumar- und Maleinsäure zeigen.

*) Diese Annalen Suppl. II, 181.

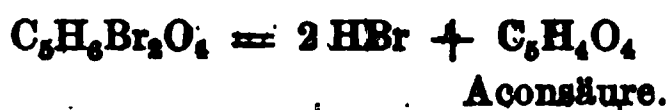
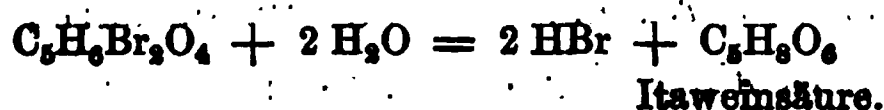
Diese Verbindungen vollziehen sich nach den Gleichungen :



Mit Wasserstoff in statu nascendi geben alle drei dieselbe Brenzweinsäure :



Was die Zersetzungsproducte dieser und insbesondere der Bromadditionsproducte der Brenzcitronensäuren anbelangt, so wird je nach den Bedingungen des Versuchs und der Natur der Basis das Brom entweder als Bromwasserstoff eliminirt, oder durch Hydroxyl ersetzt. So gab die Itabibrombrenzweinsäure beim Kochen mit Silberoxyd eine der Weinsäure homologe Säure, bei Anwendung von Natron, Kali, Baryt und Kalk dagegen Aconsäure, deren Entstehung nach folgenden Formeln erklärt werden kann :



Während Kekulé von der Itabibrombrenzweinsäure nur bromfreie Abkömmlinge erhalten hatte, gelang es später Swarts *) durch Destillation dieser Säure ein bromhaltiges Zersetzungsproduct darzustellen, indem nur ein Atom Bromwasserstoff abgespalten wurde :



Die isomeren Citra- und Mesabibrombrenzweinsäuren lieferten Kekulé beim Kochen mit Basen nur Bromcrotonsäure, indem zugleich mit Bromwasserstoffsäure Kohlensäure abgespalten wurde :



*) Swarts, Bull. de l'Acad. des Belg. Tome 33, 1872.

Unter den angeführten Abkömmlingen der Bibrombrenzweinsäure ist die Bildung der Aconsäure von hervorragendem Interesse; einestheils, weil bei ihrer Entstehung ganz glatt zwei Atome Brom als Bromwasserstoffsäure aus dem Säuremolecul austreten, ein Fall, der in der Reihe der Bibrombernsteinsäuren wie der Bibrombrenzweinsäuren ganz vereinzelt dasteht; anderentheils, weil die von Kékulé untersuchten Salze nur ein Aequivalent Basis auf ein Molecul Säure enthielten und man hiernach zu der Ansicht berechtigt war, dafs die Aconsäure nur saure Salze bilde, da man sie nach ihrer Abstammung für zweibasisch halten mufste. Eine genaue Kenntnifs dieser interessanten Säure konnte zugleich auch Aufschlüsse über die Constitution der Itaconsäure gewähren.

Auf Veranlassung von Herrn Prof. Liebermann habe ich daher die Aconsäure einer näheren Untersuchung unterworfen.

Darstellung der Aconsäure.

Die Itaconsäure wird aus dem öligen Destillat, welches man bei der Destillation der Citronensäure erhält, dargestellt. Um eine gute Ausbeute des Destillats zu erhalten, habe ich am vortheilhaftesten gefunden, 120 bis 130 Grm. krystallisirter und gröblich zerstoßener Citronensäure aus flachen Retorten, welche gerade bis zum Halse von dieser Quantität angefüllt wurden, so schnell es das Schäumen der Masse erlaubte, abzudestilliren. Die Menge des Oels betrug bei diesem Verfahren dem Gewichte nach circa 25 pC. der angewendeten Citronensäure.

Für die Darstellung der Itaconsäure aus diesem Oel sind verschiedene Vorschriften gegeben worden, welche jedoch für die Bereitung gröfserer Mengen zu umständlich und zeitraubend erscheinen, auch bei einigen kleineren Versuchen

kein besseres Resultat ergaben, als die von mir eingehaltene Methode.

Das ölige Destillat wurde von der überstehenden wässrigen Flüssigkeit zunächst durch den Scheidetrichter vollständig getrennt und zur Krystallisation an freie Luft hingestellt. Ueber Nacht war gewöhnlich die ganze Menge zu einem compacten Krystallkuchen erstarrt. Dieser wurde zerrieben, der Krystallbrei auf einen Trichter gebracht, dessen Hals mit einer kleinen Glaskugel bedeckt war und mit einer kräftigen Saugpumpe oder bei längerem Stehen durch Abtropfen von der öligen Mutterlauge befreit. Diese letztere gab, wenn sie in zugeschmolzenen Röhren auf 150° 4 Stunden lang erhitzt wurde, noch eine namhafte Menge Itaconsäure. Die abgesaugten Krystalle waren nach mehrmaligem Abpressen zwischen Fließpapier völlig weiß und erwiesen sich durch den richtigen Schmelzpunkt als reine Itaconsäure. Die Ausbeute an Itaconsäure beträgt bei diesem Verfahren circa 15 pC. der angewendeten Citronensäure, und da man in verhältnißmäßig sehr kurzer Zeit größere Mengen darstellen kann, so ist diese Bereitung zu dem Zweck sehr zu empfehlen.

Man vermeidet hierbei sowohl das sehr zeitraubende Umkrystallisiren der Itaconsäure aus Wasser, wie es Gottlieb*) empfiehlt, als auch das Erhitzen der gesamten Menge des Destillats in zugeschmolzenen Glasröhren oder verschraubten Seltersflaschen, wie Wilm**) u. A. vorschreiben, kann jedoch diese letztere Methode zur Verarbeitung der öligen Mutterlaugen vortheilhaft verwenden.

Beachtenswerth für das von mir angewendete Verfahren der Itaconsäuredarstellung ist, daß die wässrige Flüssigkeit von dem öligen Destillat möglichst vollständig entfernt werden

*) Gottlieb, diese Annalen 33, 265.

**) Wilm, daselbst 141, 28.

mufs; bei Gegenwart von Wasser kommt oft der Fall vor, dafs keine Itaconsäure, sondern Citraconsäure auskrystallisirt. Man mufs deshalb hierauf sein Hauptaugenmerk richten. Aus der abgepressten, auf den richtigen Schmelzpunkt untersuchten Itaconsäure wurde ganz nach Kekulé's *) Anweisung die Itabibrombrenzweinsäure dargestellt. Je 200 Grm. Itaconsäure wurden mit 200 Grm. Wasser zu einem feinen Brei zerrieben und in der Kälte 250 Grm. Brom zugetropft. Die angeführten Zahlen entsprechen dem Atomverhältnifs:



Die Itaconsäure löst sich nach und nach auf, die Lösung erwärmt sich und scheidet beim Erkalten feste weisse Krystallkrusten der Bibrombrenzweinsäure ab.

Die Bibrombrenzweinsäure schmilzt beim Erhitzen unter Bromwasserstoffentwicklung und bildet, wie Swarts angegeben hat, im luftleeren Raum destillirt krystallisirte Monobromitaconsäure. Diese Säure ist in meiner Publikation über Aconsäure in den Ber. d. d. chem. Gesellsch. zwar theoretisch angedeutet, aber noch als unbekannt bezeichnet. Die citirte Abhandlung von Swarts **), welche mir erst später zuing, giebt den Nachweis ihrer Existenz.

Die Itabibrombrenzweinsäure zeichnet sich von den beiden isomeren Bibrombrenzweinsäuren dadurch aus, dafs sie mit grosser Leichtigkeit beide Atome Brom abgiebt: werden dieselben durch Hydroxyl substituirt, so entsteht Itaweinsäure; durch Austritt von 2 HBr bildet sich Aconsäure.

Die Itabibrombrenzweinsäure wurde zur Umwandlung in Aconsäure in kochendem Wasser gelöst und mit entwässertem kohlensaurem Natron gekocht. Auf 29 Gewichtstheile Säure wurden 16 Gewichtstheile Natroncarbonat, beide vollständig

*) Kekulé, diese Annalen, Suppl. II, 338.

**) Swarts, a. a. O.

trocken, abgewogen, entsprechend dem von Kekulé angewandten Verhältniss von :

1 Mol. $C_8H_4Br_2O_4$: 1,5 Mol. (= 3 Aeq. Na) Na_2CO_3 .

Die Bibrombrenzweinsäure wird zunächst in möglichst concentrirter Lösung mit $\frac{2}{3}$ der abgewogenen Menge Soda neutralisirt, die Lösung gekocht und während des Kochens das letzte Drittel der ebenfalls concentrirten Sodalösung zutropft. Bei der Zugabe des letzten Theiles der Sodaflüssigkeit muss mit grosser Aufmerksamkeit der Neutralisationspunkt eingehalten werden, da selbst ein geringer Ueberschuss von Natroncarbonat zur Bildung einer öligen Säure, einem Zersetzungsproduct der Aconsäure, Veranlassung giebt. Ist der Sättigungspunkt erreicht, so kocht man noch einmal auf, wobei sich gewöhnlich wiederum saure Reaction einstellt, filtrirt ab und dampft auf dem Wasserbad bei sehr mässiger Temperatur zur Krystallisation ein. Die richtig gesättigte Flüssigkeit ist röthlich gefärbt, während ein Ueberschuss von Alkali eine gelbe Färbung hervorruft. Ich erhielt nach dem eben beschriebenen Verfahren im Ganzen circa 40 Grm. krystallisirte Aconsäure, während ein geringes Abweichen davon zu erheblichen Verlusten führte.

Aus der erkalteten Lösung krystallisirt das aconsaure Natron in dünnen Blättern, das ganze Gefäss erfüllend. Die Blättchen sind von anhängender Mutterlauge rosenroth gefärbt, doch können sie durch einmaliges Umkrystallisiren farblos erhalten werden.

Kekulé erhielt die Aconsäure auch beim Kochen der Bibrombrenzweinsäure mit Kali, Kalk und Baryt, doch giebt er dem Natron vor Allen den Vorzug. Swarts*) empfiehlt neuerdings zur Darstellung der Aconsäure Digestion der Bibrombrenzweinsäure mit Bleioxyd; er bemerkt jedoch auch

*) Swarts, a. a. O.

hier, daß strenges Einhalten der berechneten Gewichtsverhältnisse nöthig sei, um weiteren Zersetzungen der Aconsäure vorzubeugen. Die leichteste Darstellungsweise der Aconsäure besteht nach Swarts darin, daß man Monobromitaconsäure mit Wasser kocht; hierbei entwickelt sich Bromwasserstoff und die wässerige Lösung giebt beim Verdunsten Krystalle von Aconsäure, deren Identität mit der bei obiger Darstellungsweise erhaltenen nachgewiesen wird. Ich habe dieses Verfahren nicht selbst versuchen können, da mir die Abhandlung, worin dasselbe beschrieben wird, leider erst bekannt wurde, nachdem diese Arbeit vollendet vorlag, da jene nicht in deutsche Zeitschriften übergegangen ist. Bei sorgfältigem Arbeiten habe ich jedoch nach der oben beschriebenen Methode so gute Ausbeute an Natronaconat, welche der theoretisch berechneten Menge nahezu entspricht, erhalten, daß ich nicht glaube, der von Swarts beschriebenen den Vorzug geben zu müssen.

Das aconsaure Natron, welches auf die oben erörterte Weise gewonnen worden war, wurde getrocknet und mit der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure zerlegt. Die abgeschiedene Aconsäure wurde mit Aether wiederholt ausgeschüttelt, da dieselbe in Wasser sehr leicht löslich ist und deshalb von letzterem hartnäckig zurückgehalten wird. Die ätherische Lösung der Aconsäure wurde abdestillirt, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und hieraus die Säure umkrystallisirt. Sie krystallisirt aus diesem Lösungsmittel in flächenreichen, schön ausgebildeten Krystallen des rhombischen Systems, die durchsichtig und stark glänzend erscheinen; jedoch beim Liegen leicht trübe werden. Herr Prof. Groth hat die Güte gehabt, sie zu messen und hat darüber folgende Mittheilung gemacht :

Krystallsystem rhombisch: Combination eines Prismas $p = \infty R$ mit der rhomb. Pyramide $o = R$.
 $P : P = 119^{\circ}45'$
 $o : p = 139\ 26$ stumpfe Polkante,
 $o : o = 105\ 26$ scharfe

Die Krystalle enthalten kein Krystallwasser.

Die Analyse derselben ergab:

I.	0,2487	Grm. Substanz	gaben	0,4129	CO ₂	und	0,0747	H ₂ O.
II.	0,2058	"	"	"	0,3481	"	"	0,0619
III.	0,2593	"	"	"	0,4439	"	"	0,0772

	Berechnet		Gefunden		
	C ₅ H ₄ O ₄		I.	II.	III.
C ₅	60	46,8	45,27	46,18	46,65
H ₄	4	3,12	3,3	3,34	3,3
O ₄	64	50,08	—	—	—

I. und II. waren nur einmal, III. mehrmals aus Wasser umkrystallisirt.

In Wasser ist die Aconsäure sehr leicht löslich, auch in Alkohol und Aether löst sie sich in erheblicher Menge. Aus der ätherischen Lösung auf einem Uhrglas verdunstet, krystallisirt sie in langgezogenen atlasglänzenden Blättern. Diese Form ist so charakteristisch, daß selbst sehr geringe Mengen Aconsäure leicht daran erkannt werden können. Die Aconsäure besitzt einen constanten Schmelzpunkt*) bei 164° ; sie ist nicht sublimirbar, sondern verkohlt bei stärkerem Erhitzen.

Die Salze der Aconsäure sind in Wasser fast sämmtlich leicht löslich, eine Ausnahme macht nur das Silbersalz, welches in heißem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich ist; die Lösung des Natronaconats giebt mit keinem löslichen Erd- oder Metallsalz weder in der Kälte noch beim Kochen einen Niederschlag. Die aconsauren Salze wurden deshalb

*) Infolge eines Schreibfehlers ist in der kürzlich von mir in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft „Ueber die Aconsäure“ veröffentlichten Notiz der Schmelzpunkt der Aconsäure fälschlich als 154° aufgeführt.

direct aus der wässrigen Lösung der Säure und den entsprechenden Oxyden oder den Carbonaten derselben dargestellt und durch Verdunsten der so gewonnenen Lösungen im Vacuum meist schön krystallisirt erhalten.

Kekulé hatte das Natron- und Barytaconat dargestellt und analysirt. Hierbei hatte sich gezeigt, daß dieselben nur ein Atom Wasserstoff durch Metall ersetzt enthalten, während man gemäß der Abstammung der Aconsäure von der Itahibrombrenzweinsäure erwarten mußte, daß dieselbe zweibasisch sein werde. Kekulé scheint die Aconsäure auch in der That für zweibasisch, die untersuchten Salze demnach für saure Salze gehalten zu haben, da er noch in der Abhandlung *) über die Constitution der Säuren von der Formel $C_5H_6O_4$ der Aconsäure eine Constitutionsformel zuschreibt, welche zwei Carboxylgruppen enthält.

Swarts**) spricht in der mehrfach erwähnten Abhandlung schon aus, daß die Aconsäure als einbasisch angesehen werden müsse, und die von mir ohne Kenntniß der Swartschen Arbeiten, angestellten Untersuchungen der aconsauren Salze bestätigen dies vollständig. Meine erste Aufgabe war, die Basicität der Aconsäure, welche durch Kekulé's Angaben, die mir allein vorlagen, noch nicht sicher festgestellt war, durch Darstellung und Untersuchung einiger anderer Metallsalze zu bestimmen. Ich habe hierzu das Baryt-, Kupfer-, Zink- und Silbersalz gewählt und im Anschluß hieran noch den Aconsäuremethylether untersucht.

Aconsaurer Baryt ($C_5H_6O_4$)₂Ba. — Zur Darstellung dieses Salzes wurde die wässrige Lösung der Aconsäure mit überschüssigem kohlensaurem Baryt digerirt, die Lösung abfiltrirt und durch Alkohol das Barytaconat ausgefällt. Die Fällung

*) Zeitschrift für Chemie 1867, 654.

**) Swarts, a. a. O.

ist sehr unvollkommen; bei Zusatz von Alkohol scheidet sich zwar ein voluminöser Niederschlag ab, dieser trocknet aber auf dem Filtrum zu einer so dünnen Haut zusammen, daß er ohne Verunreinigungen durch Papierfasern nicht abgenommen werden kann. Die alkoholische Lösung wurde deshalb zur Trockne verdampft, wobei ein bedeutend größerer Theil des Barytaconats als schwach gelblich gefärbte leicht zerreibliche Masse zurückblieb. Diese verlor bei 150° noch 10,9 pC. Wasser und gab so getrocknet und geglüht die für obige Formel berechnete Menge kohlensauren Baryt:

0,8566 Grm. gaben $0,18 \text{ BaCO}_3 = 0,125 \text{ Ba}$.

	Berechnet für $(\text{C}_5\text{H}_3\text{O}_4)_2\text{Ba}$	Gefunden
Ba	35,04	35,05.

Aconsaures Kupfer $(\text{C}_5\text{H}_3\text{O}_4)_2\text{Cu} + 4 \text{ aq.}$ — Wässerige Aconsäurelösung wurde mit frisch gefälltem Kupferoxyd digerirt; die abfiltrirte blaue Lösung setzt sehr bald lange glänzende dunkelblaue Prismen ab. Ueber Schwefelsäure verwitern dieselben, wobei sie hellblau und undurchsichtig werden:

0,2039 Grm. dieses Salzes gaben $0,036 \text{ H}_2\text{O}$ und $0,0424 \text{ CuO}$.

	Berechnet für $(\text{C}_5\text{H}_3\text{O}_4)_2\text{Cu} + 4 \text{ aq.}$	Gefunden
H_2O	18,51	17,65
Cu	16,34	16,62.

Aconsaures Zink $(\text{C}_5\text{H}_3\text{O}_4)_2\text{Zn} + 8 \text{ aq.}$ — Reines Zinkcarbonat wurde mit Aconsäurelösung gekocht, vom überschüssigen Zinkcarbonat abfiltrirt und zur Krystallisation eingedampft. Aus der Lösung setzen sich große, stark glänzende Krystalle des Zinkaconats ab; sie verwitern wie das Natron- und Kupferaconat in trockener Luft, schmelzen schon unter 100° und blähen sich bei fortgesetztem Trocknen stark auf:

0,4709 Grm. dieses Salzes gaben bei 100° getrocknet $0,1424 \text{ H}_2\text{O}$.

0,539 " " " " " " " 0,0958 ZnO .

	Berechnet für	Gefunden
	$(C_5H_3O_4)_2Zn + 8aq.$	
H ₂ O	31,1	30,24
Zn	14,0	13,96

Aconsaures Silber $C_5H_3O_4Ag$. — Wenn man in eine heisse Aconsäurelösung kohlensaures Silber im Ueberschuss einträgt, vom Ungelösten abfiltrirt und erkalten läßt, so fällt der größte Theil des gebildeten Silberaconats in kleinen Krystallschuppen aus. Aus der Mutterlauge setzen sich allmählig warzenförmige Drusen solcher Blättchen ab. Beim Eindampfen der Lösung tritt Reduction ein:

0,42 Grm. des Salzes gaben 0,193 Ag.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_5H_3O_4 \cdot Ag$	
Ag	45,95	45,95

Methyläther der Aconsäure. — Gießt man Jodmethyl auf das eben beschriebene Silberaconat, so tritt die Reaction schon bei gewöhnlicher Temperatur ein; das Gemenge wird gelb von abgeschiedenem Silberjodid. Um auf diese Weise den Aether zu gewinnen, wurde trockenes Silberaconat mit einem geringen Ueberschuss von Jodmethyl übergossen und zur Beendigung der Reaction im zugeschmolzenen Rohr eine Stunde lang bei 100° erhalten. Nach dem Erkalten sieht man zwischen dem ausgeschiedenen Silberjodid lange Nadeln des erzeugten Methyläthers. Der Röhreninhalt wurde zur Vertreibung des überschüssigen Jodmethyls mäßig erwärmt und aus dem Rückstand der Aconsäuremethyläther vom Jodsilber durch Aether extrahirt. Die ätherische Lösung gab nach dem Abdestilliren einen schwach gelblich gefärbten Rückstand, welcher beim Ausgießen sofort in asbestähnlich verfilzten, glänzend weißen Nadeln erstarrte. Dieselben sind in Aether am leichtesten, in Alkohol schwerer, in Wasser schwer löslich und krystallisiren aus letzterem in langen dünnen Prismen. Der Aconsäuremethyläther schmilzt bei 85°. Eine Elementar-

analyse desselben bestätigte die theoretisch berechnete Zusammensetzung :

0,2015 Grm. gaben 0,8737 CO_2 und 0,0785 H_2O :

	Berechnet für $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4 \cdot \text{CH}_3$		Gefunden
C_6	72	50,7	50,52
H_8	6	4,22	4,32
O_4	64	46,18	—

Da sämtliche in der beschriebenen Weise erhaltenen Salze, sowie der Aether noch saure Reaction zeigten, so schien es möglich, daß sich durch Behandlung des letzteren mit Basen methylaconsaure Salze bilden lassen. Die Lösung des Aethers in verdünntem Alkohol wurde zu dem Zweck mit Barythydratlösung schwach übersättigt, wobei nicht unbedeutende Mengen Barytwasser verbraucht wurden und die Lösung gleichzeitig die gelbliche Färbung des aconsauren Baryts annahm. Nach einiger Zeit zeigte die Lösung wieder saure Reaction und wurde nun noch wiederholt mit Barytwasser neutralisirt. Sie hinterließ im Vacuo über Schwefelsäure verdunstet einen Rückstand, welcher schon durch das Mikroskop als ein Gemenge verschiedener Substanzen erkannt werden konnte. Aus diesem Rückstand liefs sich durch Aether noch unzersetzter Methylaconsäureäther ausziehen, der durch den Schmelzpunkt als solcher erkannt werden konnte. Der Rest hatte ganz das Ansehen von aconsaurem Baryt; doch gaben die Analysen von Portionen, die bei verschiedenen Darstellungen erhalten wurden, immer einen viel geringeren Gehalt, als er dem aconsauren Baryt zukommt. Derselbe schließt vermuthlich mehr oder weniger Aconsäuremethylether ein, der sich durch Ausschütteln mit Aether nicht vollständig extrahiren läfst. In diesem Falle kann das Salz sowohl aconsaurer Baryt, gebildet durch partielle Verseifung des Aethers, als auch methylaconsaurer Baryt sein, dessen Entstehung nach der unten aufgestellten Formel der

Aconsäure sich gleichfalls leicht erklären würde. Das Resultat spricht mehr für die letztere Annahme, doch muß die Entscheidung vor der Hand noch dahin gestellt bleiben.

Um die Monobasicität der Aconsäure, welche aus den Analysen der beschriebenen Verbindungen geschlossen werden mußte, durch einen letzten Versuch zu bestätigen, wurde eine abgewogene Menge derselben mit Natronlauge bis zur Blaufärbung der Lackmuslösung titirt.

0,5408 Grm. verlangten zur Neutralisation 4,24 CC. Normalnatronlauge = 0,18144 Na_2O .

Die einbasische Säure von der Formel $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_4$ verlangt 0,1808 Grm. Na_2O .

Dieser Controlversuch zeigt ebenfalls mit Evidenz, daß die Aconsäure einbasisch ist.

Da die Aconsäure trotz der Monobasicität noch denselben Sauerstoffgehalt, wie die Itaconsäure hat, so war zu prüfen, ob alkoholische Hydroxyle vorhanden seien. Man dürfte erwarten, daß dann bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Aconsäure ein derartiges Hydroxyl zu einer Acetylverbindung der letzteren Anlaß geben konnte; doch hat der Versuch ein negatives Resultat ergeben.

Aconsäure und Essigsäureanhydrid.

Aconsäure wurde in kleinen Portionen von je 1 bis 2 Grm. mit überschüssigem Essigsäureanhydrid in zugeschmolzenen Röhren auf 150° erhitzt. Der Röhreninhalt hatte sich gebräunt; er wurde nach dem Erkalten auf dem Wasserbade eingedampft und mit Aether extrahirt. Die ätherische Lösung hinterließ nach dem Abdestilliren des Aethers eine Substanz, die sich durch die Krystallform beim Verdunsten auf einem Uhrglase, durch den Schmelzpunkt und durch die Elementaranalyse als unveränderte Aconsäure erwies:

0,2345 Grm. gaben 0,898 CO_2 und 0,0694 H_2O .

	Berechnet für	Gefunden
	$C_5H_4O_4$	
C	46,8	46,26
H	3,12	3,28

Dieses Ergebniss kann als ein Beweis angesehen werden, dass die Aconsäure ausser dem Hydroxyl der Carboxylgruppe kein Hydroxyl enthält, wie etwa die Milchsäure, Aepfelsäure oder Citronensäure.

Nachdem durch die vorhergehenden Versuche zwei für die Constitution der Aconsäure bedeutungsvolle Resultate gewonnen waren, wurde versucht, durch Kochen der freien Säure mit Barytwasser zu Spaltungsproducten derselben zu gelangen. Bei ähnlicher Behandlung hatte die Brenztraubensäure *) und die von Delbrück untersuchte Muconsäure **) zu eben so interessanten, als für die Constitution der Säuren entscheidenden Ergebnissen geführt; auch bei Einwirkung von Barytwasser auf Aconsäure entstehen Zersetzungsproducte, welche für die Kenntniss derselben von keiner geringeren Bedeutung sind.

Aconsäure und Barytwasser.

Bringt man zu einer wässerigen Lösung von Aconsäure oder aconsaurem Natron, Baryt oder Aconsäuremethylläther in der Kälte Barytwasser im Ueberschuss, so tritt keine Veränderung ein; kocht man jedoch oder erwärmt selbst nur mässig, so scheidet sich sofort ein flockiger gelblicher Niederschlag ab. Der ausgewaschene Niederschlag entwickelt mit Säuren zersetzt Kohlensäure und giebt an Aether eine gelbliche ölige Säure ab. Es war also beim Kochen der Aconsäurelösung mit Barytwasser eine Zersetzung eingetreten, welche in folgender Weise studirt wurde.

*) Fink, diese Annalen **133**, 191.

) Delbrück, Inauguraldissertation. Greifswald 1872. Diese Annalen **165, 276. D. R.

Zunächst sollte die im Niederschlag. enthaltene Kohlensäure bestimmt werden. Es wurden abgewogene Mengen Aconsäure in wenig Wasser gelöst und hierzu bei den Versuchen I. und II. eine kalt gesättigte, bei den Versuchen III., IV., V. und VI. kochend gesättigte Lösungen von krystallisiertem Barythydrat im Ueberschuss zugefügt. Diese Mischung wurde in einem kleinen Kölbchen, welches durch ein Bunsen'sches Ventil gegen die äußere Luft abgeschlossen war, bei den Versuchen I., II., III. eine Stunde, bei IV., V. und VI. 6 bis 8 Stunden im Kochen erhalten. Nachdem sich der reichliche Niederschlag gut abgesetzt hatte, wurde der Inhalt des Kölbchens durch ein gut bedecktes Faltenfilter filtrirt, der Niederschlag mit dem Filtrum ohne Verzug in einem Bunsen'schen Kohlensäureapparat mit Salzsäure zersetzt und die Kohlensäure aus dem Gewichtsverlust berechnet. Der hierbei angewendete Kohlensäureapparat besteht aus einem Kölbchen, welches mit einem doppelt durchbohrten Cagutchouepfropf verschlossen ist. Die eine Durchbohrung ist bestimmt, ein Chlorcalciumrohr aufzunehmen, während die andere ein zweimal U-förmig gebogenes Glasrohr hält, dessen äußerer Schenkel sich in der Mitte zu einer Kugel erweitert, welche die zur Zersetzung nöthige Menge Salzsäure enthält, und dessen innerer längerer Schenkel zu einer feinen Spitze ausgezogen ist, um den Zufluss der Säure bequem reguliren zu können. Nachdem der Niederschlag mit etwas Wasser in das Kölbchen gebracht war, wurde der ganze Apparat gewogen und dann die Säure durch Ansagen tropfenweis zugefügt, so daß eine regelmäßige langsame Kohlensäureentwicklung eintritt.

Wenn sich keine Gasblasen mehr entwickeln erwärmt man mäßig und verdrängt die im Apparat vorhandene Kohlensäure, indem man 10 Minuten lang trockene Luft den Apparat passiren läßt.

Die Mengen der Kohlensäure, welche bei diesen Bestimmungen erhalten wurden, waren je nach den oben bezeichneten Bedingungen verschieden.

I.	1,0494 Grm. Aconsäure gaben	0,1435 CO_2	=	13,76 pC.
II.	0,5306	0,072	=	13,58
III.	0,6254	0,0415	=	6,63
IV.	0,593	0,0235	=	3,96
V.	0,528	0,0209	=	3,95
VI.	0,6582	0,0254	=	3,86

Wenn 1 Mol. Aconsäure 1 Mol. CO_2 gegeben hätte, so müßten 34,3 pC. erhalten werden.

Wenn 3 Mol. Aconsäure 2 Mol. CO_2 gegeben hätten, so müßten 22,9 pC. erhalten werden.

Wenn 2 Mol. Aconsäure 1 Mol. CO_2 gegeben hätte, so müßten 17,19 pC. erhalten werden.

Man sieht aus diesen vergleichenden Werthen, daß die Kohlensäuremenge sich nicht im Verhältniß der größeren Concentration der Barytlösung oder des längeren Kochens vermehrt.

Die Hauptzersetzungsproducte der Aconsäure mußten also entweder in dem unlöslichen Barytsalz des gelblichen Niederschlags oder in der überstehenden Barytflüssigkeit enthalten sein. Zuerst wurde die letztere vom Niederschlag abfiltrirt und auf einen Gehalt an Aconsäure untersucht. Das Filtrat wurde zu dem Zweck durch Schwefelsäure vom Baryt befreit und die stark sauer reagirende Lösung eingedampft. Die hierbei entwickelten Dämpfe rötheten blaues Lackmuspapier; ein Zeichen, daß eine mit Wasserdämpfen flüchtige Säure entstanden war. Die saure Lösung gab bei weiterem Eindampfen eine größere Menge Krystalle, deren Schmelzpunkt bei 175° , also 11° höher lag, als der der Aconsäure. Die ätherische Lösung ergab, auf einem Uhrglas verdunstet, eine von der oben beschriebenen verschiedene Gruppierung der Krystalle. Aus dem unlöslichen Barytsalz konnte nach der Zersetzung

durch Schwefelsäure neben Kohlensäure durch Ausschütteln mit Aether eine gelbliche, ölige, unkristallisirbare Säure erhalten werden.

Diese Vorversuche zeigten, dass beim Kochen mit Barytwasser die Aconsäure sich vollständig zersetzt hatte; es waren vier Säuren gebildet worden: eine mit Wasserdämpfen flüchtige, eine nicht flüchtige, kristallisirbare, deren Barytsalze löslich sind; Kohlensäure als Nebenproduct und eine ölige Säure, deren Barytsalze schwer löslich oder unlöslich sind. Um die Natur dieser Säuren festzustellen, wurde zu ihrer Trennung folgender Weg eingeschlagen.

Aconsäure wurde mit heiss gesättigtem Barytwasser 6 bis 8 Stunden gekocht, der gelbliche Niederschlag abfiltrirt, ausgewaschen und dann zunächst das Filtrat einer eingehenden Untersuchung unterworfen. Dasselbe wurde mit verdünnter Schwefelsäure vom Baryt befreit und die so erhaltene Lösung des Säuregemisches zur Gewinnung der flüchtigen Säure destillirt.

1. *Die flüchtige Säure.*

Das Destillat reagirte sauer; es wurde mit Soda neutralisirt und eingedampft. Der trockene Salzrückstand entwickelte mit Schwefelsäure und Weingeist erwärmt den charakteristischen Rümgeruch des Ameisensäureäthyläthers. Der Rest des Salzrückstandes wurde nochmals mit Schwefelsäure und Wasser destillirt; das Destillat, welches die flüchtige Säure in wässriger Lösung enthielt, gab mit salpetersaurem Silber zwar keinen Niederschlag, beim Erwärmen reducirte sich jedoch die Silberlösung und beim Eindampfen schied sich an den Gefäßwänden ein glänzender Silberspiegel ab. Um die Anwesenheit von Ameisensäure, welche durch diese Reactionen angedeutet wurde, nachzuweisen, wurde das Destillat mit kohlensaurem Blei digerirt, die Lösung des entstandenen Bleisalzes filtrirt

und eingedampft, gab lange, concentrisch gruppirte, dünne Nadeln, welche denen des ameisensauren Bleis völlig glichen, auch bei der Analyse die entsprechende Zusammensetzung ergaben :

0,247 Grm. gaben 0,2502 PbCO_3 .

	Berechnet für $(\text{CHO}_2)_2\text{Pb}$	Gefunden
Pb	69,6	69,2.

Da die Gesamtmenge der flüchtigen Säure von einer Operation zur Darstellung des Bleisalzes verwendet worden war, so bürgt diese Analyse dafür, daß außer Ameisensäure keine andere mit Wasserdämpfen flüchtige Säure entstanden war.

2. Die krystallisirte Säure.

Der Destillationsrückstand wurde zur Krystallisation eingedampft. Beim Erkalten schieden sich warzenförmige, etwas bräunlich gefärbte Krystalldrusen ab, welche mehrmals umkrystallisirt wurden, bis sie farblos erschienen. So gereinigt waren sie in kaltem Wasser nicht allzuleicht löslich, noch schwerer in Alkohol und Aether. Im Capillarröhrchen schmolzen die abgepressten Krystalle bei 180° , wobei sie in dem kälteren Theil des Röhrchens sublimirten. In etwas größeren Quantitäten sublimirt gaben sie zarte Krystallnadeln. Die Analyse der gereinigten Krystalle ergab :

I. 0,2264 Grm. gaben 0,3398 CO_2 und 0,1040 H_2O .

II. 0,2197 „ „ 0,3235 „ „ 0,1008 „

Diese Daten entsprechen den für Bernsteinsäure berechneten Zahlen.

	Berechnet für $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$		Gefunden	
			I.	II.
C_4	48	40,68	40,93	40,15
H_6	6	5,09	5,1	5,09
O_4	64	55,83	—	—

Die Analysen' des Sublimats ergaben hingegen keine übereinstimmenden Zahlen, da dasselbe nur durch einmalige Sublimation dargestellt worden war. Das Anhydrid der Bernsteinsäure ist erst nach wiederholter Sublimation wasserfrei zu erhalten, hierzu fehlte es aber an ausreichendem Material. Die analytischen Resultate entsprechen einem Gemisch von Anhydrid und wasserhaltiger Säure. Der Schmelzpunkt dieses Gemisches, wie auch die Form der Krystalle stimmte überein mit einem aus reiner Bernsteinsäure durch einmalige Sublimation erhaltenen Anhydrid, er lag bei 107° , während das reine Anhydrid erst bei 120° schmelzen soll.

Die Analysen ergaben :

- I. 0,149 Grm. gaben 0,24 CO_2 und 0,0722 H_2O .
 II. 0,1378 Grm. gaben 0,2155 CO_2 und 0,058 H_2O .

	Berechnet für Bernsteinsäure anhydrid $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_3$		Gefunden	
			I.	III.
C_4	48	48	43,92	42,67
H_4	4	4	5,36	4,67
O_3	48	48	—	—

Um die Anwesenheit der Bernsteinsäure außer allen Zweifel zu stellen, wurden einige Salze dargestellt. Die Lösung der krystallisirten Säure in Wasser wurde mit Ammoniak genau neutralisirt. Essigsaurer Baryt gab mit dieser Lösung beim Kochen einen körnig-krystallinischen Niederschlag. Derselbe wurde mit kaltem Wasser, worin er schwer löslich ist, ausgewaschen, bei 200° getrocknet und analysirt.

- I. 0,2694 Grm. gaben 0,205 BaCO_3 .
 II. 0,1865 „ „ 0,1448 „

	Berechnet für $\text{C}_4\text{H}_4\text{BaO}_4$		Gefunden.	
			I.	II.
Ba	54		52,9	53,83.

Eine andere Portion der neutralen Ammoniumlösung wurde mit salpetersaurem Silber versetzt, es fiel ein weißer, amorpher

Niederschlag aus, der sich beim Kochen nicht schwärzte. Bei 100° getrocknet ergab er :

0,0695 Grm. gaben	0,0445 Ag.	
	Berechnet für	Gefunden
	$C_4H_4Ag_2O_4$	
Ag	64,8	64,63.

Die angeführten Analysen weisen mit Bestimmtheit Bernsteinsäure nach ; einige charakteristische qualitative Reactionen bestätigen dies vollständig.

Die Lösung des neutralen Ammoniaksalzes der Säure gab mit Eisenoxydlösung einen gelbrothen Niederschlag. Dieselbe Lösung wurde beim Stehen an der Luft sauer und gab lange Nadeln des sauern bernsteinsauren Ammoniaks. Die Dämpfe der freien Säure reizen stark zum Husten.

3. Die ölige Säure.

Die unlöslichen Barytsalze, welche sich beim Kochen der Aconsäure mit Barytwasser abgeschieden hatten, wurden wiederholt mit Wasser ausgekocht, um den bernsteinsauren Baryt zu lösen. Der Rückstand wurde mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, überschüssige Schwefelsäure durch Barytwasser genau ausgefällt und die wässrige Lösung nun entweder eingedampft, oder mit Aether extrahirt. In beiden Fällen erhielt ich ein gelbliches stark saures Oel von Syrupconsistenz, welches in dieser Form zur Analyse ganz ungeeignet war. Selbst bei langem Stehen an der Luft oder über Schwefelsäure änderte sich diese Beschaffenheit nicht. Es wurde deshalb das Baryt- und Silbersalz dieser Säure dargestellt, um durch die Analyse derselben deren Formel festzustellen.

Da sich in einigen Fällen noch Bernsteinsäurekrystalle aus der öligen Säure abgeschieden hatten, so wurde folgender Weg zur Trennung und zugleich zur Reindarstellung des Barytsalzes eingeschlagen. Zu der wässrigen Lösung der öligen Säure wurde Barytwasser gesetzt ; es bildet sich ein

Niederschlag, der sich immer wieder auflöst, so lange die Lösung noch sauer reagirt, der sich aber auf Zusatz eines Ueberschusses von Barytwasser in dicken käsigen Flocken abscheidet.

Eine verdünnte Lösung von Bernsteinsäure giebt, mit Barytwasser übersättigt, keine Fällung von bernsteinsaurem Baryt, da derselbe viel leichter löslich ist, als das Barytsalz der öligen Säure. Man kann auf diese Weise das Barytsalz der öligen Säure aus der verdünnten wässerigen Lösung derselben ausfällen und von der geringen Menge bernsteinsauren Baryts trennen. Der dicke flockige Niederschlag wurde mit heissem Wasser schnell ausgewaschen, bis die alkalische Reaction verschwunden war, wobei sich ein beträchtlicher Theil in dem Waschwasser löste, bei 160° getrocknet und analysirt.

Dieses Barytsalz konnte im Sauerstoffstrom selbst durch einstündiges heftiges Glühen nicht weifs gebrannt werden, und es mußte deshalb der Baryt, die Kohlensäure und die Kohle des Rückstandes besonders bestimmt werden. Eine zweite Verbrennung nach der von Wislicenus *) angewendeten Methode mit saurem chromsaurem Kali ergab ebenfalls keine genauen Resultate; doch läßt sich nach dem Gesamtergebnis der Analysen wohl die Formel $C_5H_6O_5$, worin 2 Atome Wasserstoff durch Metall ersetzbar sind, als richtig hinstellen.

Eine Bestätigung dieser Ansicht ist, daß auch Swarts im Verfolg seiner Arbeiten über Itaconsäurederivate die Existenz dieser Säure für wahrscheinlich hält. Er hat jedoch keine speciellen Analysen angegeben, sondern führt nur den gefundenen Barytgehalt in runden Procenten an. Auch ihm glückte es nicht, trotz wiederholter Versuche, zu befriedigenden analytischen Resultaten zu gelangen.

*) Wislicenus, diese Annalen, 166, 13

Die Analysen der Barytsalze der öligen Säure ergaben :

I. 0,885 Grm. gaben 0,2145 CO_2 und 0,0578 H_2O ; sie lieferten 0,2686 Rückstand, dessen Analyse gab 0,054 CO_2 , 0,0116 C und 0,3091 BaSO_4 , also 0,0848 C, 0,0063 H und 0,2029 BaO.

II. 0,2665 Grm. mit Kalibichromat verbrannt gaben 0,1918 CO_2 , 0,0432 H_2O und 0,1873 BaCO_3 .

III. 0,1484 Grm. gaben 0,1028 BaCO_3 .

IV. 0,1679 " " 0,1181 "

V. 0,1011 " " 0,0716 "

	Berechnet für		Gefunden				
	$\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_5\text{Ba}$		I.	II.	III.	IV.	V.
C ₅	60	21,34	22	19,6	—	—	—
H ₄	4	1,42	1,6	1,8	—	—	—
O ₅	80	28,45	—	—	—	—	—
Ba	134	48,72	47	48,8	48,1	48,9	48,87

Das Silbersalz fiel auf Zusatz von salpetersaurem Silber aus der neutralen Ammoniumlösung der öligen Säure in weissen Flocken, die sich beim Kochen und Trocknen bräunten. Bei der Verbrennung zeigte dasselbe die Eigenthümlichkeit, sich wurmförmig aufzublähen; eine Eigenschaft, die auch von Gottlieb *) bei dem itaconsauren Silber beobachtet worden war.

Die Analysen ergaben auch hier unter sich übereinstimmende, doch die berechneten nicht scharf treffende Zahlen :

I. 0,1305 Grm. gaben 0,0762 Ag.

II. 0,1311 " " 0,0772 "

III. 0,0963 " " 0,0587 "

	Berechnet für		Gefunden		
	$\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_5\text{Ag}$		I.	II.	III.
Ag	59,7		58,38	58,88	58,88

Constitution der Aconsäure und der Itaconsäure.

Die Resultate der in Vorstehendem mitgetheilten Untersuchungen lassen sich kurz in folgenden Sätzen zusammenfassen :

*) Gottlieb, diese Annalen 74, 265.

1. Die aus der zweibasischen Itabibrombrenzweinsäure durch Abspaltung zweier Molecule Bromwasserstoffsäure entstehende Aconsäure ist einbasisch.

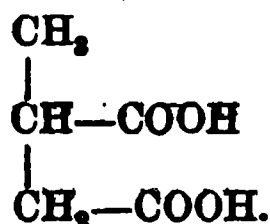
2. Die Aconsäure enthält neben der Carboxylgruppe keine Hydroxylgruppe.

3. Die Aconsäure bildet beim Kochen mit Barytwasser unter Aufnahme von 1 Molecul H_2O eine zweibasische Säure mit 5 Atomen Kohlenstoff, die Oxyitaconsäure.

4. Die Aconsäure spaltet sich bei weiterer Wasseraufnahme glatt in Ameisensäure und Bernsteinsäure.

Es soll nun versucht werden, aus diesen Thatsachen, neben den schon früher bekannten, die Constitution der Aconsäure abzuleiten und zu zeigen, dass sich mit ihrer Hülfe auch noch diejenige mehrerer anderer Verbindungen ergibt.

Was zunächst die gegenseitige Lagerung der 5 Kohlenstoffatome in der Aconsäure anbetrifft, so muss diese dieselbe, wie in der Itaconsäure, aus der sie durch Wasserstoffabspaltung *) entsteht, oder in der Brenzweinsäure **), welche sich aus Itaconsäure durch Wasserstoffaddition bildet, sein. Diese letztere, die Brenzweinsäure, besitzt gemäßs ihrer durch Simpson ***) aufgefundenen Synthese aus Propylenbromid durch Propylencyanid, zusammengehalten mit der von Wurtz†) bewerkstelligten Ueberführung desselben Propylenbromids durch Propylenglycol in gewöhnliche Milchsäure die Structur :



*) Kekulé, diese Annalen, Suppl. II, 349.

**) Daselbst, 342.

***) Simpson, diese Annalen 121, 161.

†) Wurtz, diese Annalen 105, 202; 107, 192.

Die Itaconsäure unterscheidet sich von dieser nur durch einen Mindergehalt von 2 Atomen Wasserstoff, und es drängt sich zunächst die Frage auf, an welcher Stelle diese beiden Wasserstoffatome entzogen sind.

Für die beiden aus Citronensäure direct entstehenden Säuren $C_3H_4(CO_2H)_2$ (der Itaconsäure und Citraconsäure) ergeben sich mit Berücksichtigung ihrer Entstehungsweisen nach folgender Erwägung nur zwei Möglichkeiten :

Die Citronensäure bildet beim Erhitzen zuerst durch Wasseraustritt Aconitsäure, und dadurch, daß letztere Kohlensäure verliert, entstehen erst Itacon- und Citraconsäure. Die Aconitsäure hat aber, da sie sich durch Aufnahme zweier Atome Wasserstoff in Tricarballoylsäure verwandelt *), die Kohlenstoffgruppierung dieser letzteren Säure, welche aus Tribromallyl durch Tricyanallyl **) erhalten werden kann.

Da nun das Tribromallyl die Formel :



besitzt, wie aus der jetzt wohl allgemein angenommenen Formel des Allylkohols :



gefolgert werden muß (indem letzterer durch Brom in Bibromallylkohol ***)



und dieser durch Bromwasserstoff in Tribromallyl übergeführt werden kann); so muß auch dem Tricyanallyl die Formel :

*) Wichelhaus, diese Annalen 133, 61.

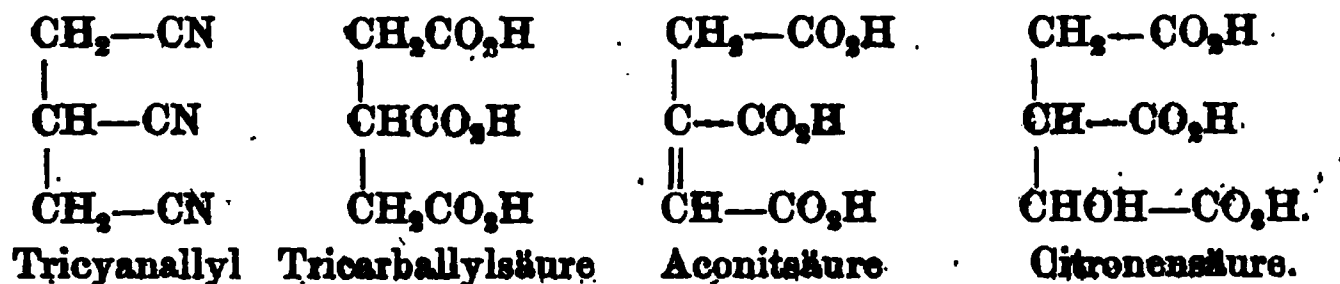
**) Simpson, daselbst 136, 351; 136, 242.

***) Morkownikoff, Zeitschrift für Chemie 1864, 68.

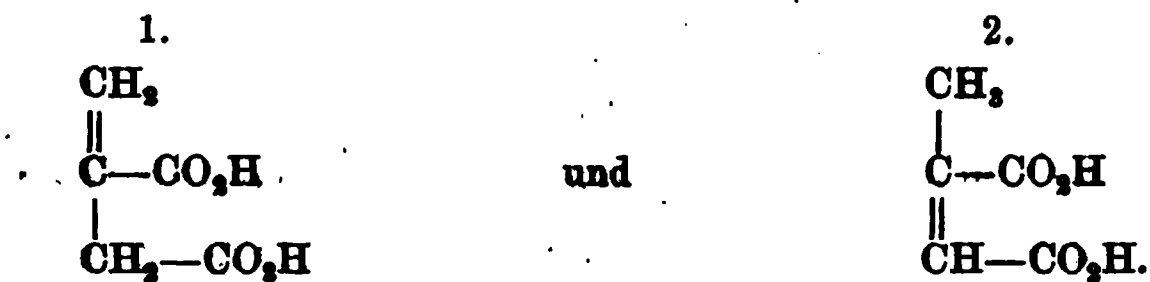


zukommen.

Demgemäß ergaben sich für die Tricarballysäure und die Aconitsäure im Anschluß an die schon bekannte Citronensäure die Formeln :



Dafs nicht allein die Kohlenstoffgruppierung, sondern auch die Vertheilung der Wasserstoffatome der Aconitsäure die in obiger Formel angegebene ist, ergibt sich aus ihrer Entstehung aus Citronensäure. Gleichgültig, wo hier die Hydroxylgruppe steht, so leitet sich durch Wasseraustritt, sobald dabei das Hydroxyl mit einem Wasserstoffatom eines benachbarten Kohlenstoffatoms austritt, stets die angegebene Formel der Aconitsäure ab. Aus der Aconitsäure können durch Kohlensäureabspaltung nur zwei Säuren von der oben für die Itaconsäure schon bewiesenen Kohlenstoffgruppierung der Brenzweinsäure entstehen, nämlich :



Diese beiden Formeln gehören der Itacon- und Citraconsäure an. Dafs erstere Formel die der Itaconsäure zukommende ist, ergibt sich nun aus der Untersuchung der Aconsäure. Da diese Säure nur aus der Itaconsäure, nicht aus der Citraconsäure entsteht, ihre Bildungs- und Zersetzungsproducte aber nur aus der ersten der beiden Formeln erklärt werden können; so muß diefs die Formel der Itaconsäure sein.

Versucht man diesen Reactionen in gleicher Weise die zweite für die Säuren $C_3H_4(CO_2H)_2$ gefundene Formel zu Grunde zu legen, so gelangt man zu einer Anzahl möglicher Formeln für die Aconsäure, von denen aber keine die Möglichkeit einer Spaltung in Ameisensäure und Bernsteinsäure durch einfache Wasseraufnahme zulässt.

Dafs die Auffassung der Aconsäure, wonach sie einerseits Säure, andererseits Säureanhydrid ist, bei der Betrachtung ihrer wässerigen Lösungen einige Schwierigkeiten darbietet, mufs zugegeben werden. Aber es ist wohl zu beachten, mit welcher Leichtigkeit die Aconsäure Wasser aufnimmt und in die zweibasische Säure übergeht. Auch Swarts *) ist schon zu der oben angeführten Auffassung der Aconsäure gelangt.

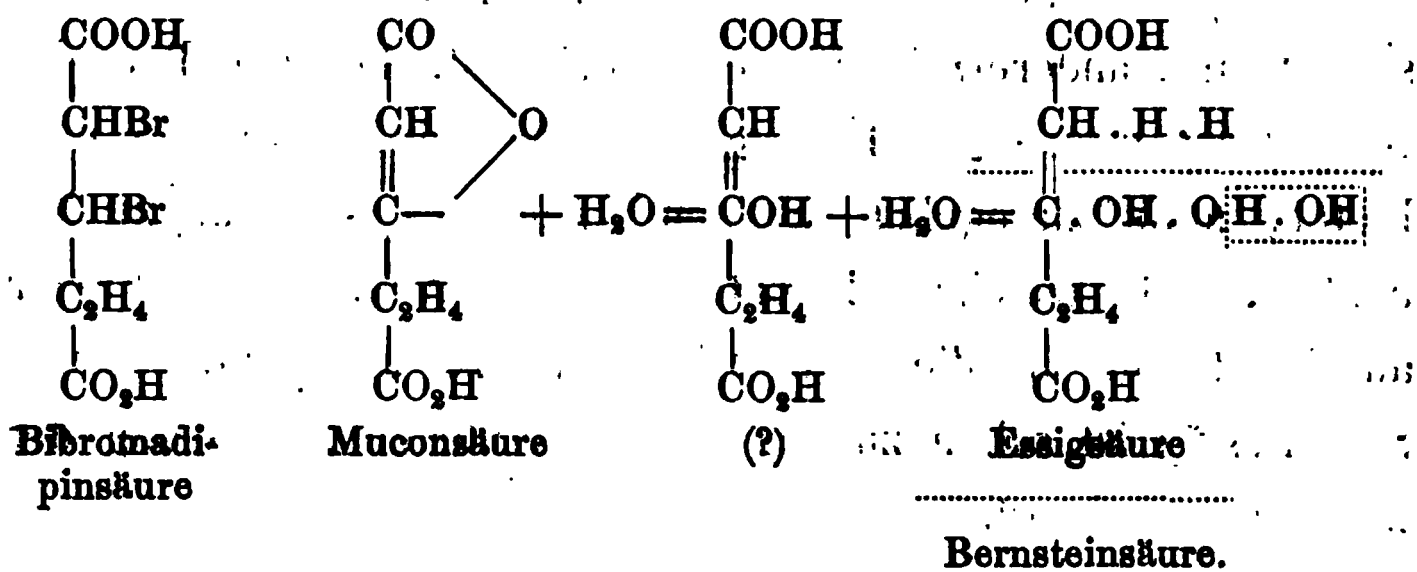
Ferner haben neuerdings die Untersuchungen von Wislicenus **) die merkwürdige Thatsache ergeben, dafs selbst in wässerigen Lösungen reiner Milchsäure sich Milchsäureanhydrid bildet. Dafs übrigens die Aconsäure in der eigenthümlichen Atomgruppierung, welche die eben erörterte Auffassung nothwendig macht, nicht vereinzelt dasteht, haben die Versuche Delbrück's ***) über eine der Aconsäure homologe Säure, die Muconsäure, welche schon vor Vollendung dieser Arbeit erschienen, gezeigt. Auch hier wurde ganz analog mit dem Verhalten unserer Säure der Uebergang der zweibasischen Bibromadipinsäure durch Austritt von zwei Moleculen Bromwasserstoff in die einbasische Muconsäure beobachtet,

*) Swarts, Bull. de l'Acad. des Belg. Tome 33, 1872.

**) Wislicenus, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 3, 980.

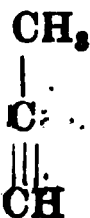
***) Delbrück, Inaugural-Dissertation, Greifswald 1872; vgl. auch diese Annalen 165, 276. D. R.

welche sich durch Kochen mit Barytwasser in Essigsäure und Bernsteinsäure spaltete. Deibrock stellte damals eine Ansicht über den Grund dieser Reactionen auf, welche vollkommen derjenigen entspricht, zu welcher auch die Untersuchung der Aconsäure geführt hat. Die Bildungs- und Zersetzungerscheinungen der Muconsäure werden nach ihm in folgenden Formeln wiedergegeben:



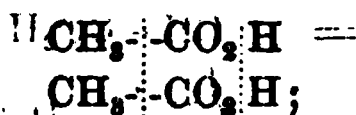
Mit den oben für die Itaconsäure und Citraconsäure entwickelten Formeln sind auch die Resultate der Versuche von Aarland *) leicht in Einklang zu bringen. Derselbe electrolysirte getrennt die Kalisalze der beiden Säuren und erhielt neben Kohlensäure und Wasserstoff Allylen, d. h. einen Kohlenwasserstoff von der Formel C_3H_4 . Die Allylene aus beiden Säuren unterscheiden sich aber dadurch, daß das aus Citraconsäure entwickelte in ammoniakalischer Silberlösung den charakteristischen Silberniederschlag hervorbrachte, das aus Itaconsäure dargestellte aber nicht.

Aus bekannten Gründen nimmt man für den silberfällenden Kohlenwasserstoff längst allgemein die Formel:

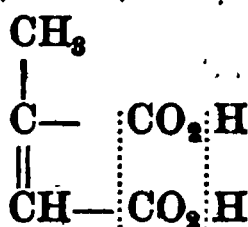


*) Aarland, Journal für pract. Chemie 7, 142.

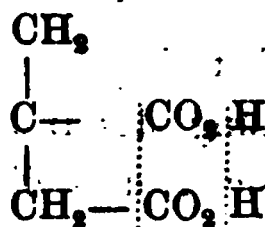
an; der isomere Kohlenwasserstoff muß eine andere Anordnung der Atome enthalten. Nimmt man an, daß bei Arland's Electrolysen die Reaction in ähnlicher Weise, wie bei den Säuren der Fettsäurereihe verläuft, wo die electrolytische Kraft die Säure in den Säurewasserstoff, Kohlensäure und den Alkoholrest, spaltet z. B. bei der Essigsäure:



so muß unsere für Citraconsäure entwickelte Formel in der That:



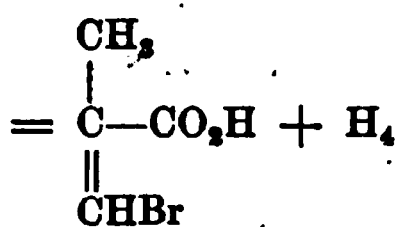
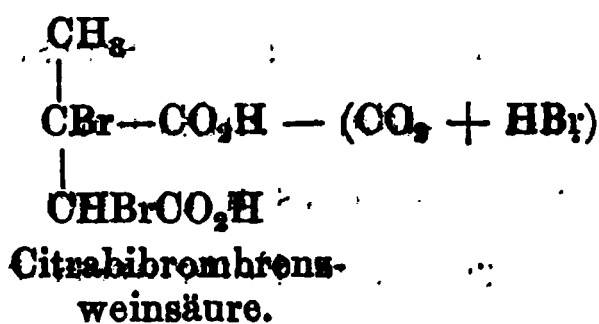
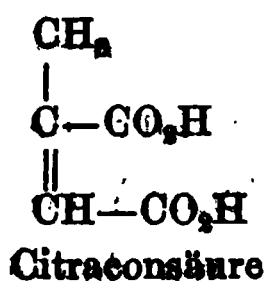
silberfällendes Allylen, und die für Itaconsäure gefundene:



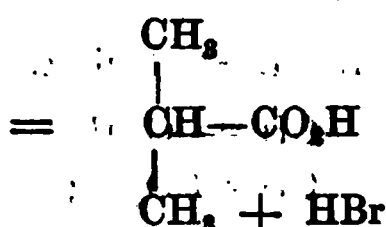
ein isomeres Allylen liefern.

Mit obiger Citraconsäureformel stimmt auch eine auf den ersten Blick auffällig erscheinende Beobachtung von Swarts*) gut überein. Derselbe erhielt, indem er auf Bromcrotonsäure aus Citrabibrombrenzweinsäure Natriumamalgam einwirken ließ, Isobuttersäure. Aus zwei Säuren mit gleicher Kohlenstoffstruktur, wie Itaconsäure und Citraconsäure, erhält man also durch Abspaltung von einem Atom Kohlenstoff das eine Mal eine Säure mit normaler Kohlenstoffkette (Bernsteinsäure durch Aconsäure), das andere Mal eine Säure mit verzweigter Kohlenstoffbindung (Isobuttersäure durch Citrabibrombrenzweinsäure). Ein Blick auf unsere Citraconsäureformel erklärt diese Thatsache sehr einfach:

*) Swarts, a. a. O. Bull. de l'Acad. des Belg.; vgl. auch Geromont, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 5, 492.



Monobromcrotonsäure



Isobuttersäure.

Nach dem soeben Dargelegten darf der Versuch einer Formulirung der Aconsäure und Itaconsäure wohl als berechtigt erachtet werden *).

Berlin, organisches Laboratorium der Gewerbeacademie.

*) Herr Blumenthal hat sich in meinem Laboratorium damit beschäftigt, die Einwirkung des Broms auf Aconsäure zu studiren. Als Resultat ergab sich, daß die Aconsäure im Gegensatz zu anderen ungesättigten Säuren zu einer Halogenaddition durchaus nicht geneigt ist. In der Kälte läßt Brom die Säure völlig unverändert. Erhitzt man sie im zugeschmolzenen Rohr mit Brom und Wasser, so tritt bei ungefähr 130° allmähliche Entfärbung der Lösung ein, in gleichem Maße aber bilden sich auch Bromwasserstoff und Kohlensäure, so daß die Röhren beim Oeffnen starken Druck zeigen. Die in der Flüssigkeit noch enthaltene Säure ist der der Zersetzung noch entgangene Rest unveränderter Aconsäure.

Liebermann.

Mittheilungen aus dem Laboratorium' für angewandte Chemie der Universität Erlangen von A. Hilger.

(Eingelaufen den 15. December 1873.)

1. Ueber den oberfränkischen Eklogit;

von Dr. v. Gerichten.

Die Eklogite werden von R. v. Drasche *) eingetheilt in „Omphacit führende und Hornblende führende“. Beide Arten sind durch Uebergänge mit einander verbunden. Als dritter und zwar steter Gemengtheil ist der Granat anzuführen. Der Omphacit tritt gewöhnlich auf in Stengeln von lauchgrüner oder auch in körnigen Aggregaten von grasgrüner Farbe und verhält sich unter dem Mikroscope nach v. Drasche „wie Augit : schwacher Dichroismus, immer schiefe Orientirung der optischen Hauptschnitte zu den Spaltungskanten, ausgenommen wenn die Schnitte parallel zu (100) geführt sind und gleich vollkommene Spaltbarkeit nach zwei Flächen.“ Letzterer fand dem entsprechend den Spaltungswinkel bei dem Omphacit von Karlstätten und dem von der Saualpe immer 87° , gleich dem Augitwinkel, während Breithaupt **) auf zwei ungleichwerthige Spaltungsflächen aufmerksam macht, die sich unter 115° schneiden. Sehr gut unter einander stimmende Analysen von Fikenscher ***) sprechen nicht für die Einverleibung des Omphacits in die Pyroxengruppe, indem sie einen Gehalt von über 9 pC. Thonerde nachweisen.

*) Vgl. die Literatur am Schlusse.

**) Berg- u. Hüttenm. Zeitung 24, 365.

***) Breithaupt's mineralog. Studien 1866, 48.

(Ueber das Verhältniß von Omphacit zu Smaragdit unter dem Mikroscope vgl. mineralog. Mittheil. 1871, I, 44).

Die Hornblende kommt entweder als grasgrüne Varietät, Smaragdit (Spaltungswinkel nach v. Drasche 124°), oder als in Adern das dann gewöhnlich dichte Gestein durchziehende schwarz-grüne Hornblende, sogenannter Karinthin vor.

Der Granat, erscheint da, wo er in kleinen Körnern in die dichtere Masse eingestreut vorkommt, mit deutlichen Rhombendodecaëderflächen, seltener sieht man solche da, wo er in größeren, oft mit einander verwachsenen Krystallen die strahlige oder stengelige Structur des ganzen Gesteins wenig ändert. R. v. Drasche sagt: „was die Genesis der die Eklogite zusammensetzenden Gesteine anbelangt, so scheint der Granat immer älter, als Hornblende zu sein, da er sehr oft schön auskrystallisirt vorkommt und die Hornblende immer in Zonen um ihn krystallisirt“ *). — „So war ein gut ausgebildeter Granatkrystall im Durchschnitt als Achteck erscheinend, von allen Seiten von *einem* Hornblendekrystall umgeben. Die Spaltungslinien der Hornblende setzen rechts und links vom Granatkrystall ungehindert fort, so daß der Hornblendekrystall bei seiner Krystallisation den Granat vollkommen eingeschlossen hat“. Nach demselben ist jeder Granatkrystall auch in sonst von Hornblende freien Eklogiten umgeben von einer grasgrünen, ungemein starken Dichroismus zeigenden Hornblende**), während die sonst vorkommende, z. B. in den Eklogiten von Fattigau im Fichtelgebirge, immer sich durch licht- bis dunkelbraune Farbe, stärkere Entwicklung der Krystalle und schwächeren Dichroismus von jener die Granaten umgebenden Hornblendevarietät unterscheidet.

*) Ist schon von Sandberger beschrieben im Jahre 1867. Würzb. naturw. Zeitschr. 6, 128.

**) Diefs ist bei den Eklogiten von Silberbach und Eppenreuth nicht der Fall.

An accessorischen Bestandtheilen sind die Eklogite reich und zwar ist vor Allem Disthen zu erwähnen, in kleinen Krystallen oft strahlig geordnet, von himmel- bis tiefblauer Farbe, sodann Muscovit, Quarz in Körnern u. s. w., und Sandberger *) hat besonders in neuerer Zeit auf den Reichthum der oberfränkischen Eklogite an accessorischen Gemengtheilen aufmerksam gemacht; sie enthalten: Disthen, Smaragdit, Karinthin, Muscovit, Biotit, Oligoklas, Quarz, Hyacinth, Olivin, Apatit, Titaneisen, Magnetkies und Eisenkies.

Was nun die Lagerung speciell der oberfränkischen Eklogite anbelangt, so giebt uns Goldfuss eine kurze Auskunft: „Ein gleiches Lagerungsverhältniß (wie der Serpentin) zeigt der körnige Strahlstein (Omphacit, W.). Er macht ähnliche, dem Glimmer- und Gneifsgebirge untergeordnete Lager. Wie der Serpentin bildet er am Weissenstein eine kahle Kuppe und bei Silberbach und Fattigau gehen dessen Lager zu Tage aus. Auch zeigt er wie jener einen Uebergang in Hornblendeschiefer.“ G ü m b e l sagt über dasselbe Thema (Bavaria, Oberfranken 27) ausführlicher: „Neben dem gewöhnlichen Gneifs tritt auffallend häufig Hornblendegneifs und Hornblendeschiefer auf, ja letzterer herrscht mit dem ihm verwandten Dioritschiefer fast ausschliesslich über große Strecken (z. B. Gegend nördlich von Gefrees bei Schwarzenbach a. d. Saale). Eigentlich nur eine Abart dieses Hornblendegesteins ist der prächtige Eklogit, welcher immer mit jenem vergesellschaftet vorkommt. Er bildet innerhalb der Zonen hornblendereichen Gesteins linsenförmig ausgebauchte Lager, deren deutliche Schichtung mit jener des einschließenden Gneiffes immer conform bleibt. Wenn die lichtfarbigen Granaten des Eklogits dunkler werden, der glänzende Smaragdit in gewöhnliche Hornblende verläuft, so entstehen eine Menge Uebergangsformen,

*) Jahrbuch für Mineralogie 1872, S. 302.

die es unmöglich machen den Eklogit streng vom Hornblendegestein abzugrenzen, und die es deutlich erkennen lassen, daß beide nur Gesteinsnüancen sind. Als Fundorte besonders schönfarbiger Eklogite ist Eppenreuth bei Hof, Silberbach bei Conradsreuth und Weissenstein bei Stambach zu nennen.“

Also überall scheint der Eklogit wegen seiner Lagerungsverhältnisse ganz entschieden auf einen Zusammenhang chemischerseits mit dem Hornblendegestein hinzuweisen, ein Factum, auf das auch R. v. Drasche aufmerksam macht, wenigstens in den Beziehungen zwischen Granat und Hornblende. Ueber das äußere Ansehen der oberfränkischen Eklogite giebt uns Goldfufs eine treffliche Beschreibung, die kurz hier folgen möge: „Bald findet man einen verwitterten, mit Granaten gemengten „körnigen Strahlstein“, bald eine aus Quarzkörnern und vielem Glimmer bestehende Abänderung des Gneisses, die ebenfalls Granaten führt und als Baustein Verwendung findet. Einen Anbruch von vorzüglicher Schönheit aber findet man am linken Ufer der Saale bei dem Weiler Silberbach, wo einige Felsen zu Tage ausgehen. Er ist apfelgrün, pistaciengrün oder auch berggrün und dunkellauchgrün. Der dunkellauchgrüne zeigt einen Uebergang in Hornblendeschiefer und enthält feine silberweifse Glimmerblättchen und ganz kleine Granatkörner. Der apfelgrüne hat diese Glimmerblättchen häufiger und eben so häufig hyacinth- und blaß-kirschrothe Granatdodecaëder, entweder einzeln oder zwei zusammengewachsen. Im berggrünen zeigen sich weder Glimmer noch Hornblende, wohl aber blutrothe Granatdodecaëder, die klein oder von mittlerer Gröfse sind.“

Was chemischerseits über den Eklogit bis jetzt bekannt ist, reducirt sich auf eine einzige Analyse eines Eklogits von Eibiswald in Steiermark von J. Mauthner und zwar ist dies bloß eine Bauschanalyse. Granat, Omphacit, Horn-

blende und Quarz waren die Gemengtheile des untersuchten Gesteins.

Von Hrn. Prof. Sandberger veranlaßt, unternahm ich die Analysen der oberfränkischen Eklogite und standen mir zu diesem Behufe drei Handstücke zur Verfügung: eines von Eppenreuth, ein zweites von Silberbach, beide fast ohne Hornblende reine Omphacit führende Eklogite, und ein drittes von der Falser Höhe bei Markt Schorgast mit viel Hornblende. Zunächst lieferten Bauschanalysen einen ersten Anhaltspunkt über die allgemeine Beschaffenheit des Materials, sodann gaben die Analysen der drei Granaten, sowie diejenigen der Grundmassen Aufschluß über die Vertheilung von Granat und Grundmasse, und endlich lieferten Analysen des Glimmers und des Disthens mit den schon von Fikenscher ausgeführten genauen Analysen des Omphacits einen Einblick in die chemische Beschaffenheit der Grundmasse.

I. Analyse eines Eklogits von Eppenreuth bei Hof. Derselbe hat rothbraunen Granat mit ganz schön ausgebildeten Flächen $\infty 0$, 202 bei einer GröÙe von gewöhnlich mehr als fünf Millimetern. Daneben ist der Omphacit eingemengt in Körnern von grasgrüner Farbe, oft unterbrochen von strahlig angeordneten Kryställchen von Disthen und wasserklaren Quarzkörnern. Nebenbei bemerkt man selten Nadeln von Apatit und Eisenkieskörner; wahrscheinlich ist auch Magnetkies vorhanden; jedoch konnte wegen der jedenfalls sehr geringen Mengen keine Schwefelwasserstoffentwicklung bemerkt werden.

Sein Pulver ist weiß, mit einem leicht röthlichen Anfluge. Sein spec. Gewicht fand ich = 3,40.

		Sauerstoff	Sauerstoffverhältnifs :			
Kieselsäure	57,10	30,45	Si	: R	: R	: R ₂
Phosphorsäure	Spuren		4,81	: 1	: 1,14	: 0,18.
Thonerde	11,66	5,48	Oder alles Eisen als Oxydul in Rechnung gebracht :			
Eisenoxyd	2,84*)	0,85				
Eisenoxydul	3,22	0,71	30,45 : 5,48 : 7,82 : 1,18.			
Kalk	13,80	3,94				
Magnesia	6,37	2,54	Annähernd :			
Manganoxydul	0,31	0,06				
Kali	0,81	0,13	11 : 2 : 3 : 0,4.			
Natron	2,21	0,57				
Wasser	0,54	0,48				
	98,92.					

II. Analyse eines Eklogits von Silberbach bei Conradsreuth. Derselbe hat durch das Vorherrschen des lauchgrünen feinstängeligen Omphacits trotz der sehr grossen eingesprengten Granaten, die übrigens sehr selten eine Fläche $\infty 0$ zeigen, ein feinfaseriges strahliges Aussehen, zeigt weniger Disthen und weniger Quarz als der vorhergehende, hat ein graues Pulver und das spec. Gewicht = 3,42.

		Sauerstoff	Oder alles Eisen als Oxydul in Rechnung gebracht :			
SiO ₂	55,00	29,33	Si	: R	: R	: R ₂
P ₂ O ₅	Spuren		29,33	: 6,37	: 8,85	: 0,90
Al ₂ O ₃	13,54	6,37	4,6 : 1 : 1,4 : 0,14			
Fe ₂ O ₃	2,74	0,82				
FeO	3,37	0,74	23 : 5 : 7 : 0,7.			
MnO	0,20	0,04				
CaO	12,09	3,45	0,90			
MgO	10,21	4,08				
K ₂ O	0,50	0,08	0,28			
Na ₂ O	2,10	0,54				
H ₂ O	0,32	0,28				
	100,07.					

Man sieht, dieser Eklogit hat in seiner Zusammensetzung fast völlige Uebereinstimmung mit dem vorhergehenden. Dagegen ein wesentlich anderes Bild bietet die Analyse eines Eklogits aus der Nähe der Falser Höhe bei Markt Schorgast.

*) Die Oxydationsstufen des Eisens sind in der angegebenen Weise gefunden worden. Jedoch bin ich eher geneigt, hier wie bei dem folgendem Eklogit alles Eisen als Oxydul anzunehmen aus Gründen, die sich später ergeben werden.

III. Analyse eines Eklogits von Markt Schorgast. Derselbe enthält fast alle von Sandberger a. a. O. mitgetheilten accessorischen Gemengtheile: Disthen, Karinthin, Muscovit, Biotit, Oligoklas, Quarz, Hyacinth, Olivin, Apatit, Magnetkies, Eisenkies. Mit Granaten von der Grösse 1 MM. und weniger ganz dicht besetzt, zeigt er schwarzbraune Adern von Karinthin in der sehr dichten Grundmasse, zwischen hellgrünen oft über 3 MM. langen Smaragditkrystallen mit weniger Omphacit und seltenen Kryställchen von Disthen hindurchstreifend. Mit concentrirter Salzsäure behandelt liefert sehr feines Pulver eine schwache, aber wahrnehmbare Andeutung von Gelatiniren, was auf das Vorhandensein von Olivinkörnern hinweist; Apatitnadeln sind ziemlich deutlich wahrnehmbar, ebenso Quarzkörner und gelbe eingesprengte Eisenkieskörner. Neben den dunkleren Granatkörnern sieht man ganz deutlich seltene hellere quadratische Pyramiden von Hyacinth, deren Vorhandensein sich übrigens deutlicher durch die qualitative Analyse des Gesteins kund gab. Beim Zerhauen zerspringt das Gestein in Stücke mit mehr oder weniger parallelen Hauptflächen, entsprechend den dasselbe durchsetzenden Hornblendegängen. Sein Pulver ist graugrün, sein spec. Gewicht annähernd 3,43.

	Sauerstoff		Si	R	R	R ₂
SiO ₂	48,81	26,03	2,75	1	0,79	0,09
ZrO ₂	Spuren		11	4	3,16	0,36
P ₂ O ₅						
S						
Al ₂ O ₃	16,25	7,64	9,44			
Fe ₂ O ₃	6,00	1,80				
FeO	7,48	1,66				
MnO	0,43	0,10	7,58			
CaO	9,72	2,77				
MgO	7,52	3,00				
K ₂ O	0,46	0,07	0,87			
Na ₂ O	2,64	0,70				
H ₂ O	0,12	0,10				
	99,43.					

Im Wesentlichen ganz übereinstimmend mit dieser Analyse ist die, welche J. M a u t h n e r ausgeführt hat von einem Eklogite

von Eibiswald in Steiermark. Nach ihm war das Gestein folgendermaßen zusammengesetzt: „Granat, Omphacit, Hornblende und wenig Quarz. Der Granat enthält Einschlüsse verschiedener Art, welche um das Centrum der Krystalle gehäuft sind, gegen die Rinde zu fehlen“. Zur besseren Uebersicht stelle ich beide Analysen zusammen:

J. Mauthner			
SiO ₂	50,18	48,81	
Al ₂ O ₃	14,87	16,25	
Fe ₂ O ₃	13,02	6,00	13,48
FeO		7,48	
MnO	—	0,43	
CaO	12,85	9,72	
MgO	6,42	7,52	
K ₂ O	0,14	0,46	
Na ₂ O	2,35	2,64	
H ₂ O	—	0,12	
	99,32	99,48	

Zunächst wurde nun die Analyse des Granats aus dem Eklogite von Eppenreuth bei Hof in Angriff genommen. Derselbe ist wenig durch Säuren zersetzbar, indem z. B. in einer Probe, die im zugeschmolzenen Glasrohr einer Temperatur von 120 bis 150° C. ausgesetzt wurde, sich kaum mehr als 2 bis 3 pC. FeO nachweisen ließen, während sich doch die ganze Eisenoxydmenge auf 14 pC. beläuft. Wegen der Schwierigkeit, die beiden Oxydationsstufen des Eisens neben einander in solchen Gesteinen zu bestimmen, die eben durch Säuren nicht vollkommen aufschmelzbar sind, wurden dieselben nach der Granatformel berechnet, und man konnte um so mehr diefs in diesem Falle mit gutem Gewissen thun, als in den beiden ersten Analysen die Thonerde allein schon fast der Kieselsäure im Verhältniß 1 : 1 entspricht, und es bei dem anscheinend sehr großen Kieselsäuregehalt des Granats nicht rathsam erschien, den Werth der an und für sich schon ge-

ringeren Sauerstoffmengen der Oxydgruppe RO zu verkürzen, um eine völlige Uebereinstimmung zwischen SiO_2 und R_2O_3 im gegebenen Verhältniss zu erzielen. Im Granate des Eklogits von Markt Schorgast allerdings mußte bei zu geringem Thonerdegehalt der Sauerstoff der Gruppe R_2O_3 dem der Säure gleich gemacht werden.

I. Granat aus dem Eklogite von Eppenreuth bei Hof. Deutliche dunkelbraunrothe Granatoëder oft mit 202, leicht ablösbar von dem anhängenden Gestein.

		Sauerstoff
SiO_2	43,37	23,13
Al_2O_3	23,13	10,88
FeO	14,63	3,25
MnO	0,98	0,21
CaO	13,48	3,86
MgO	4,78	1,91
	<hr/> 100,37.	

II. Granat aus dem Eklogite von Silberbach bei Conradsreuth. Konnte nur in Splintern erhalten werden, war viel heller roth und zeigte selten eine Fläche $\infty 0$.

		Sauerstoff
SiO_2	43,16	23,01
Al_2O_3	23,04	10,84
FeO	14,60	3,24
MnO	0,91	0,20
CaO	13,54	3,86
MgO	6,05	2,42
	<hr/> 101,30.	

III. Granat aus dem Eklogit aus der Nähe der Falser Höhe bei Markt Schorgast. Derselbe mußte mit der Loupe aus den Gesteinstrümmern herausgeholt und mit Mühe von ihm anhängenden Hornblendekrystallen befreit werden. Er zeigt sehr deutliche Granatoëderflächen und es konnten sehr schöne vollkommen ausgebildete Krystalle, oft Zwillinge, erhalten werden, und zwar mit beiden Flächen $\infty 0$, 202.

		Sauerstoff
SiO ₂	41,45	22,10
Al ₂ O ₃	16,15	7,60
Fe ₂ O ₃	11,50	3,45
FeO	12,40	2,75
MnO	0,91	0,20
CaO	10,51	3,34
MgO	8,36	3,01
	<hr/> 101,28.	

Während Nr. I und II vollkommen übereinstimmen, entsprechend dem gleichen Verhältniss der sie bergenden Eklogite, zeigt uns Nr. III eine von jenen abweichende quantitative Zusammensetzung, wie ja auch der Eklogit III von I und II verschieden ist. I und II sind isomorphe Mischungen von Kalkthongranat mit Eisenthongranat, und zwar deutet der hohe Kieselsäuregehalt, entweder auf Quarzeinschlüsse, oder wahrscheinlicher auf eine beginnende Zersetzung. Der höchste Kieselsäuregehalt der hier für ganz reine Granate gelten kann, wäre 40 bis 42 pC. Rammelsberg sagt: „Ohne Zweifel befinden sich manche Granate in einem Zustande von Zersetzung, wobei die stärkeren Basen theilweise entfernt sind. Deshalb geben die Analysen zuweilen eine zu geringe Menge von ihnen und eine zu grofse Menge Kieselsäure.“ Und er führt zum Beweise dessen Analysen von sehr glaubwürdigen Autoren an.

So eine von Trolle-Wachtmeister mit 52 pC., eine von Schill mit 45 pC. und eine von Sthamer mit 46 pC. *). In Nr. I ist $\text{FeO} + \text{MnO} : \text{CaO} + \text{MgO} = 5 : 8$, in Nr. II $= 5 : 9$. Nr. III dagegen ist wesentlich Thongranat mit Eisengranat, und zwar ist ersterer im Uebergewicht, das Verhältniss zwischen Thonerde und Eisenoxyd ist 11 : 5. Auch in diesem Granat ist der Kieselsäuregehalt entschieden zu hoch, indem der-

*) Nach einer Mittheilung von Hrn. Prof. Sandberger ist in den hellen Granaten des Eklogits eine Menge Quarzkörner unter dem Mikroscope sichtbar.

selbe bei ganz normalen Granaten von gleicher isomorpher Mischung die Grenze von 40 pC. niemals überschreiten kann. Nr. III ist endlich viel zersetzbarer durch Säuren als die Granate I und II; man konnte in der salzsauren Lösung fast über 4. pC. FeO nachweisen.

Im Folgenden sind nun die Analysen der Grundmassen angeführt, und zwar wurden hierzu immer granatfreie gröfsere Stücke, von verschiedenen Stellen abgeschlagen, verwendet. Die Oxydationsstufen des Eisens wurden nicht bestimmt, weil bei Nr. I und II Eisenoxyd höchstens im Glimmer und Disthen vorauszusetzen war, während der Omphacit als von Eisenoxyd frei auch von Fikenscher betrachtet wurde. Nr. III hat allerdings einen gröfseren Eisengehalt; jedoch da schon die Eisenoxymenge des Granats im später zu erörternden Verhältnifs auf den Eisenoxydgehalt der Gesamtanalyse des betreffenden Eklogits ganz gut stimmte, wurde eine weitere Bestimmung für überflüssig gehalten.

I. Analyse der Grundmasse des Eklogits von Eppenreuth bei Hof (I). Wesentlich Omphacit, Quarz, Glimmer, ziemlich viel Disthen, wenig Smaragdit.

		Sauerstoff	
SiO ₂	60,43	32,22	Si : B : R : R ₂
Al ₂ O ₃	8,49	4,00	32 : 4 : 9 : 1,5
FeO	4,10	0,91	
MgO	10,10	4,04	9,00
CaO	14,21	4,05	
K ₂ O	1,34	0,22	1,45
Na ₂ O	2,50	0,64	
H ₂ O	0,61	0,59	
	101,78.		

II. a. Analyse der Grundmasse des Eklogits von Silberbach bei Conradsreuth. Wesentliche Bestandtheile die nämlichen wie I., weniger Disthen und Quarz. b. Analyse der Grundmasse eines Eklogits vom Sausenhof bei Silberbach. Wesentlich wieder Omphacit, aber körnig und grasgrün,

Glimmer, Quarz, Disthen, dem Aussehen nach etwas mehr zersetzt als I und II.

	a.	b.	Sauerstoff, a.	
SiO ₂	59,85	58,00	31,92	Im Wesentlichen ist das
Al ₂ O ₃	9,14	9,45	4,30	Sauerstoffverhältniß wie oben.
FeO	3,80	4,56	0,84	} 8,76
CaO	13,28	13,18	3,72	
MgO	10,52	10,28	4,20	
K ₂ O	0,58	0,55	0,09	} 1,24
Na ₂ O	2,86	2,41	0,73	
H ₂ O	0,47	0,79	0,42	
	100,50	99,22		

III. Analyse der Grundmasse des Eklogits von Markt Schorgast. Wesentlich : (Omphacit), Karinthin, Smaragdit, sehr wenig Disthen und Quarz. Spec. Gewicht = 3,27.

		Sauerstoff	Sauerstoffverhältniß :
SiO ₂	56,06	29,89	Si : R : R : R ₂
Al ₂ O ₃	16,02	7,53	4 : 1 : 0,73 : 0,2
FeO	4,50	1,00	} 5,52
CaO	10,23	2,92	
MgO	6,52	2,60	
K ₂ O	1,09	0,18	} 1,44
Na ₂ O	3,89	1,00	
H ₂ O	0,30	0,26	
	98,61		

Endlich sei hier noch der Analysen des Disthens und des Glimmers Erwähnung gethan. Zur Disthenanalyse wurden unter der Loupe aus den Eklogiten von Silberbach und Eppenreuth die Kryställchen mit der Pincette ausgesucht. Die Kieselsäure konnte aus Mangel an Material leider nur indirect bestimmt werden. Jedoch stimmt die Analyse im Wesentlichen mit dem von Arfvedson, Rosales, Marignac, Erdmann und Jacobson an Cyaniten von anderen Fundorten übereinstimmend gefundenen Sauerstoffverhältnisse 2 : 3.

		Sauerstoff	
Kieselsäure	36,16	19,28	Si. : Al
Thonerde	61,88	29,09	2 : 3
Eisenoxyd	2,01	0,60	
	100,00.	29,69	

Formel = AlSi . Spec. Gewicht 3,6.

Der Disthen kann oft ein Hauptgemengtheil werden im Eklogit. So nannte Virlet ein Gestein von der Insel Syra, bestehend wesentlich aus Disthen und Granat, Disthenfels. H. Rosenbusch glaubt jedoch hier an eine Verwechslung mit Glaukophan (vgl. dessen mikrosop. Physiogr. der petrogr. wichtig. Mineral. 1873, 348).

Vom Glimmer nun wurde eine möglichst genaue Analyse zwar ausgeführt, jedoch war es wegen der Unmöglichkeit, vollständig reines und hinreichendes Material zu erlangen, zu schwierig, ganz correcte Zahlen zu erhalten. Ich führe die Zahlen nur an, um ein allgemeines Bild über die Natur des Glimmers zu erhalten :

SiO_2	58,64
Al_2O_3	25,00
Fe_2O_3	5,11
CaO	0,61
MgO	2,11
Na_2O	1,81
K_2O	5,14
H_2O	2,08
	100,00.

Also im Wesentlichen Muscovit mit geringer Beimengung von Biotit.

Die Analysen der Grundmassen I und II stimmen, analog dem entsprechenden Granat und ganzen Gestein, mit einander überein, während III uns wieder einen Unterschied zeigt. Bei III kann ich über die Vertheilung von Karinthin, Smaragdit, Omphacit u. s. w. in der Grundmasse noch keine Aufklärung

geben, da mir Analysen des Fichtelgebirg-Karinthins fehlen. Rammelsberg führt eine sicher hierher gehörige Karinthinanalyse (Fundort: Saualpe, Kärnthen), spec. Gewicht = 3,102, an (Mineralchemie 1860, 493, 27). Jedoch schreckt mich der hohe Magnesiagehalt, circa 17 pC., ab, dieselbe auch für diesen Eklogit in Rechnung zu bringen, obwohl sie im übrigen sehr brauchbar wäre. Anders verhält es sich mit der Grundmasse I und II. Hier liegen die genauen Analysen der betreffenden Omphacite von Finkenscher vor, und ich trage kein Bedenken dieselben hier anzuführen, da wir dadurch ein ungefähres Bild der Vertheilung von Omphacit einerseits und Glimmer und Disthen andererseits in der Grundmasse erlangen.

Omphacit aus dem Eklogit von Obern-Pferdt bei Schwarzenbach, spec. Gew. = 3,263 (a), zwischen Uristuben und Eppenreuth, spec. Gew. = 3,270 (b), Silberbach, spec. Gew. = 3,243 (c), vom Weissenstein bei Stammbach, spec. Gew. = 3,301 (d) :

	a.	b.	c.	d.	Grundmasse des Eklogits von Eppenreuth
Kieselsäure	52,57	52,35	52,77	52,16	60,43
Thonerde	9,12	9,69	9,19	8,71	8,49
Eisenoxydul	5,32	4,08	4,81	11,63	4,10
Kalkerde	17,41	18,05	18,11	14,16	14,21
Magnesia	13,75	12,85	13,60	10,77	10,10
Natron	1,11	1,73	1,22	0,87	2,50
Kali	0,28	0,32	—	0,14	1,34
Glühverlust	0,32	0,62	0,41	0,50	0,61.

Der Mehrgehalt an Kieselsäure eben so wie an Kali und Natron läßt nun schliessen auf etwa 6 bis 7 pC. Quarz, (un-
aufgeschlossenen) Cyanit und Glimmer, mit etwas wenig Karin-
thin, während die übrigen Bestandtheile um diese 6 pC.
erhöht im Wesentlichen die Zusammensetzung des Omphacits
liefern.

Deutlicher tritt in allen drei Eklogiten das Verhältniss von Granat zur Grundmasse hervor.

In der Bauschanalyse des Eklogits I ist gefunden $\text{SiO}_2 = 57,10$ pC., im Granat I = 43,87; in der Grundmasse I = 60,43. Es wurde nun gefunden, dass sich das Verhältniss von drei Grundmassen zu ein Granat bei den einzelnen Bestandtheilen sowohl bei Eklogit I, als II am Besten durchführen lässt, und so wäre $3 \times 60,43 = 181,29 + 43,87 = 224,66 : 4 = 56,11$. In wie fern dieses auch für die anderen Bestandtheile annähernd möglich ist, mag folgende Zusammenstellung zeigen :

I.				II.			
	Berechneter Eklogit	Gefunden für Eklogit		Berechneter Eklogit	Gefunden für Eklogit		
SiO_2	56,11		57,10	55,61		55,00	
Al_2O_3	12,30		11,66	12,60		13,54	
FeO	6,73	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Fe}_2\text{O}_3 \\ \text{FeO} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 2,84 \\ 3,22 \end{array} \right\} 5,77$	6,50	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Fe}_2\text{O}_3 \\ \text{FeO} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 2,74 \\ 3,37 \end{array} \right\} 5,92$	
CaO	14,03		13,80	13,34		12,09	
MgO	6,37		8,77	9,40		10,21	
MnO	0,29		0,31	0,23		0,20	
Na_2O	1,87		2,21	2,15		2,10	
K_2O	1,00		0,81	0,43		0,50	
H_2O	0,45		0,54	0,30		0,32	
	98,95		98,92	100,56		100,07.	

In der Hauptsache stimmen die berechneten Zahlen mit den gefundenen überein, und die Fehlerquelle, die auf der Ungleichheit des Materials beruht, ist sicherlich so gross, dass eine Differenz bis 1 pC. gestattet ist, zudem wenn die Annahme jedes anderen Verhältnisses dieselbe nur viel vergrößert. Eben so verhalten sich natürlich die Sauerstoffverhältnisse.

Schon dem Aussehen nach mit etwas vorherrschendem Granat besetzt, zeigt uns der Eklogit III ein anderes Verhältniss zwischen Omphacit und Granat, indem hier der Rechnung nach ein vollständiges Gleichgewicht beider Bestandtheile vorherrscht. Folgende Zusammenstellung mag diese Angabe bestätigen.

III.

Aus der Grundmasse und Granat
im Verhältniß 1 : 1 berechnet Gefunden für
Eklogit

SiO ₂	48,75	48,81
Al ₂ O ₃	16,08	16,25
Fe ₂ O ₃	5,75	6,00
FeO	8,45	7,48
MnO	0,45	0,43
CaO	10,37	9,72
MgO	7,44	7,52
K ₂ O	0,54	0,46
Na ₂ O	1,99	2,64
H ₂ O	0,15	0,12
	<hr/> 99,97	<hr/> 99,48.

Da nun der Hauptsache nach wesentlich typische Gesteinsstücke untersucht wurden, so läßt sich vielleicht für die Omphacit führenden Eklogite des Fichtelgebirgs annähernd folgende procentische Zusammensetzung aufstellen : 25 pC. Granat, 4,5 pC. Quarz, Disthen und Glimmer, 70,5 pC. Omphacit; Verhältniszahlen, die sich ja natürlich in bestimmten Grenzen ändern müssen, je nach der Zersetzung oder Hineigung des betreffenden Eklogits zu den Hornblende führenden. Für letztere dagegen haben diese Untersuchungen ein annäherndes Verhältniß von 50 pC. Granat zu 50 pC. Grundmasse ergeben.

Diese Gesteine, derart untersucht, liefern uns vorläufig nur das allseitig klare Bild einer fertigen Masse; über die Genesis derselben ist nur ein zuerst von Sandberger gefundener Fingerzeig geboten, Granatkrystalle rings von Hornblende umschlossen. Arbeiten in dieser Richtung wären von großem geologischem und chemischem Interesse und würden wahrscheinlich zu den schönsten Resultaten führen. Zunächst könnten sehr umfassende Analysen jener Hornblendeschiefer und sodann jener Uebergangsformen zwischen Eklogit und Hornblendegestein die sichersten Aufschlüsse geben. Ich hoffe

hoffe später über einen Versuch in dieser Richtung berichten zu können.

Schließlich sage ich noch öffentlich Hrn. Prof. Sandberger und Prof. Hilger für manchen freundlichen Rath höflichsten Dank.

L i t e r a t u r.

Sandberger, Hyacinth im Fichtelgebirge. Würzb. naturw. Zeitschrift **6**, 1867, 128 ff.

R. v. Drasche, über die mineralogische Zusammensetzung der Eklogite. Tscherm. mineral. Mittheil. 1871, **2**, 85.

G. Tschermak, Beobacht. über die Verbreit. des Olivins in den Felsarten. Sitzungsber. der Acad. der Wissensch. Wien **56**, 1. Abth., Juliheft 1867. — Mineral. Mittheil. **1**, 44.

v. Haidinger, Naturhist. Bestimmung d. Smaragdits. Gilbert's Ann. **75**, 367.

Gümbel, Bavaria. Oberfranken 27.

v. Hochstetter, geognost. Studien aus dem Böhmerwald, Jahrb. der geol. Reichsanst. **6**, 776.

Lipold, Jahrb. d. geol. Reichsanst. **6**, 415.

H. Müller, geognost. Skizze der Greifendorfer Serpentinpartie. N. Jahrb. f. Mineralogie von Leonhard und Bronn 1846, 257.

Goldfuss und Bischof, Beschreibung des Fichtelgebirgs 1817, **1**, 166; **2**, 183.

Virlet, Bull. de la soc. géol. de France [1] **3**, 201, 1833.

J. Mauthner, Analyse der Eklogite von Eibiswald. Mineralog. Mittheil. 1872, **4**, 261.

2. Einiges über eine Methode zur Analyse krystallinischer Gesteine; von *Demselben*.

Es kann hier nicht meine Absicht sein, die bei der Trennung der gewöhnlichen Mineralbestandtheile angewandten alten und längst wohlgeprüften Methoden einer langweiligen, bemängelnden Kritik zu unterwerfen; jedoch da gerade Gesteinsanalysen zu den sehr viele Uebung und Erfahrung erfordernden chemischen Arbeiten gehören und es selbst in den besten Lehrbüchern der quantitativen chemischen Analyse an einer speciellen, correct durchgeführten, hierher bezüglichen Methode fehlt, so mag in kurzen Zügen hier eine solche entworfen sein, wie ich sie bei meinen Arbeiten als praktisch gefunden habe. Besonderes Gewicht ist auf die Vorarbeiten zu legen, die meistens sehr wenig beachtet werden. Dafs es natürlich bei Gesteins- und besonders den Bauschanalysen mehr als irgendwo anders indicirt ist, zwei Controlanalysen und wenn nöthig auch drei auszuführen, brauche ich kaum zu erwähnen, da ja schon das Streben nach gröfstmöglicher Genauigkeit darauf hinweist.

a. *Vorarbeiten*. — 1. Mikroskopische Untersuchung des Gesteins, sei es an einem Dünnschliffe oder wie es bei einiger Uebung in den meisten Fällen genügt, mit Zuhülfenahme einer guten Loupe.

2. Qualitative Analysen von Stücken, an verschiedenen Stellen des Gesteins abgeschlagen; hierbei mufs hauptsächlich den seltener vorkommenden Oxyden und Säuren Rechnung getragen werden und hierher ist zu rechnen vor allem Phosphorsäure und Chlor oder Fluor, ferner Schwefelsäure, Titan, Schwefelwasserstoff, Chrom, Zirkon, Beryll, Strontian, Baryt, Lithion u. s. w.

3. Versuch die einzelnen im Gestein vorliegenden Gemengtheile sei es auf mechanischem, sei es auf chemischem Wege (mit Hülfe von schwächeren Säuren, Schmelzen der Gesteinsmasse und Wiederaufnahme durch Säuren oder durch andere Mittel) zu sondern.

4. Zerkleinern und Zerreiben des Materials zur Vorbereitung für die quantitative Analyse; bei Auswahl der Stücke hat man zu achten auf frisches Aussehen und bei grofskörnigen Varietäten besonders auf solche, die möglichst den Typus des ganzen Gesteins darstellen; das Zerreiben geschieht am Besten im Stahlmörser und endlich ist das Beuteln der fein zerriebenen Masse vorzunehmen durch Leinwand (beim Zerreiben hat man besonders auf härtere Körner Acht zu haben, da sonst die gröberen Stückchen, z. B. Beryll oder Zirkon, beim Beuteln auf der Leinwand zurückbleiben). Das Pulver bewahrt man am Besten in vollständig lufttrockenen verschlossenen Fläschchen auf.

b. *Quantitative Analyse.* — Gewöhnliche Bestandtheile: Kieselsäure, Phosphorsäure, Chlor, Thonerde, Eisenoxyd, Eisenoxydul, Manganoxydul, Kalk, Magnesia, Kali, Natron, Wasser. Die speciellen Trennungen der einzelnen Gruppen weiter zu erörtern dazu ist weder hier der Ort, noch ist es überhaupt nothwendig. Ich verweise deshalb in dieser Beziehung auf die Lehrbücher der Mineralanalyse und beschränke mich auf die Eintheilung der ganzen Arbeit überhaupt, in das Einzelne darf und brauche ich sie nicht zu verfolgen.

1. Wasserbestimmung. — I. Hygroscopisches Wasser. Substanz trocknen in dem Exsiccator. II. Bestimmung des Wassers nach Ludwig *). Weissglühen im Platinrohr und Wägen im Chlorcalciumapparat.

*) Tschermak's mineral. Mittheil. 1872, [3] 188 und diese Annalen **165**, 219.

2. Phosphorsäure. Etwa 1 Grm. Substanz schmelzen mit kohlensaurem Natronkali, Aufnehmen mit Wasser, Eindampfen zur Strohdürre mit Salzsäure, Wiederaufnahme mit verdünnter Salzsäure, Fällen des Filtrats mit molybdänsaurem Ammoniak und Bestimmung als pyrophosphorsaure Magnesia. (Obschon die Phosphorsäure gewöhnlich als Apatit vorhanden und dieser schon durch Salpetersäure zersetzbar ist, so ist es auf alle Fälle sicherer, auf angegebene Weise zu verfahren.)

3. Eisenoxydul. — I. In Salzsäure löslich : Man erhitze (natürlich je nach der Menge der in HCl löslichen Bestandtheile) bis zu 1 Grm. Substanz im zugeschmolzenen Glasrohre bei 120 bis 150° C. mit concentrirter Salzsäure ein bis zwei Stunden lang und titrire mit Chamäleon. Natürlich sind mehrere Proben nöthig. II. In HCl unlöslich : Man zersetzt im bedeckten Platintiegel, der mit kurzem Platinzu- und -ableitungsrohre versehen ist, circa 0,5 Grm. unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure mit frisch dargestellter concentrirtesten Flusssäure in einer Kohlensäureatmosphäre, verdampft darin allmählig zur Trockne und titrirt mit Chamäleon. (Zu bemerken ist, dafs es jedenfalls von Vorthail sein mag, die fein gebeutelte Substanz bis zur Oxydulbestimmung in zugeschmolzenen Glasröhrchen, die wo möglich mit Kohlensäure gefüllt sind, aufzubewahren, wegen der jedenfalls erhöhten Oxydationsfähigkeit.)

4. Gewöhnlich wird bei der weiteren Analyse der in Salzsäure lösliche Theil getrennt von dem darin unlöslichen untersucht; eine Methode, die natürlich niemals viel bessere Aufschlüsse bieten kann, als die Bauschanalysen selber, da die Grenzen der Zersetzbarkeit der Silicate durch Säuren keineswegs genau, ja nur annähernd gekannt sind und die theilweise Zersetzung durch Salzsäure eines als unlöslich angenommenen Silicats bei etwas längerer Einwirkung einer zufällig etwas concentrirteren Säure oder der entgegengesetzte

Fall keineswegs im Stande ist, mehr Licht in complicirtere Silicatgemenge zu werfen. Man sollte sich deshalb bei noch so feinkörnigem Materiale unter allen Umständen die Mühe nicht verdrießen lassen mit der Loupe und der Pincette die Gemengtheile sich zu Einzelanalysen zu sondern; der Lohn ist gewiss der Arbeit entsprechend. Ist das Material ganz feinkörnig, so ist es allerdings das Beste, bevor wir nicht eine Arbeit besitzen, die uns über die Grenzen der Zersetzbarkeit verschiedener Silicate bei Anwendung stärkerer oder schwächerer Säuren bei verschiedenem Drucke aufklärt, den Weg der Partialanalyse, einmal des durch Salzsäure zersetzbaren Theils und des dadurch unzersetzten einzuschlagen.

I. Der in Salzsäure lösliche Theil : 2 bis 3 Grm. Substanz mit Salzsäure im zugeschmolzenen Rohre erhitzt auf höhere Temperatur *) (und zwar ist es gut, bei mehreren Proben immer die nämliche Temperatur einzuhalten, weil die Resultate sonst niemals übereinstimmen), wird nach der von Rammelsberg angeführten, bewährten Methode (quantitative chemische Analyse der Mineralien und Hüttenproducte, 175) weiter behandelt. In dem Ammoniakniederschlage ist alle Phosphorsäure des Gesteins, und da sie sehr selten über $\frac{1}{2}$ pC. steigt, so ist es nicht absolut nothwendig, sie nochmals zu bestimmen, sondern man kann die nach 2 gefundene Zahl auf phosphorsauren Kalk berechnen und vom Eisen- und Thonerdeniederschlage abziehen; ich glaube nicht, daß der Fehler 0,2 pC. übersteigt.

Bei der Trennung des Eisens von der Thonerde ist die Methode mit unterschwefligsaurem Natron kaum empfehlens-

*) Beim Wiederöffnen der Röhre schmilzt man am Besten oben an und zieht, wenn der Druck nicht ausreicht, eine Oeffnung aus; durch diese kann man dann immer oben ansitzende Tropfen der Lösung abspülen und sodann die Oeffnung durch Schmelzen vergrößern.

werth, jene mit Kali ist bei nicht allzugrosser Genauigkeit natürlich viel besser, dagegen übertrifft beide sowohl an Einfachheit als auch bei einiger Uebung an Genauigkeit das Verfahren der Titration mit Chamäleonlösung.

II. Der in Salzsäure unlösliche Rückstand wird in drei Theile getheilt, zwei werden zur weiteren Bestimmung der Kieselsäure, die als solehe beim Zersetzen der Silicate durch Salzsäure zurückblieb, mit kohlensaurem Natron gekocht nach Rammelsberg (wie oben) und bestimmt zum Schmelzen der in Salzsäure unlöslichen Silicate mit kohlensaurem Natronkali als gegenseitige Controlanalysen benutzt, der dritte Theil wird zur Alkalibestimmung mit Flusssäure zersetzt, mit Salzsäure aufgenommen und zur Trockne eingedampft, mit Wasser gelöst, filtrirt, mit Salpetersäure oxydirt und möglichst concentrirt mit einer Mischung von kohlensaurem Baryt mit Barythydrat versetzt und nun wie gewöhnlich bei der Trennung der Magnesia von Alkalien verfahren. Bei den Bauschanalysen ist es gut, zur gröfseren Sicherheit den Kalk einmal als kohlensauren und als Aetzkalk, das anderemal als schwefelsauren zu bestimmen. Die Alkalibestimmung fällt jedenfalls auch hier besser aus, wenn sie mit besonders dafür abgewogener Substanz vorgenommen wird.

Hiermit schliessend wage ich zugleich, den Wunsch auszusprechen, dafs man bei feinkörnigen krystallinischen Gesteinen nicht lange mehr auf Bauschanalysen oder die Partialanalysen, nur auf der Trennung durch Salzsäure beruhend ohne weitere Anhaltspunkte, angewiesen sein möge.

3. Ueber ein Titaneisen von abnormer Zusammensetzung;

von *Demselben*.

Das Material zu dieser Arbeit ist von einem prachtvollen Titaneisenkrystalle genommen, der sich ohne nähere Angabe des Fundortes in dem mineralogischen Cabinet der Universität Würzburg befindet, wohin er aus dem Nachlasse des verstorbenen Prof. Dr. Strecker gelangte. Bezüglich des Fundortes dürfte daher auch Norwegen festzuhalten sein, wegen des früheren Aufenthalts von Prof. Dr. Strecker in Christiania.

Herr Dr. Nies wird genaue krystallographische Messungen über dieses Prachtexemplar speciell veröffentlichen, weshalb hier nur über die Resultate der quantitativen Analyse referirt werden soll.

Die qualitative Analyse zeigte die Abwesenheit von Kieselsäure, Magnesia u. s. w., nur Titansäure, Eisenoxyd und Spuren von Eisenoxydul waren nachweisbar.

Zur Analyse wurden Stübe verwandt, *frei von Silicatbeimengungen, sowie von jeder Zersetzung*.

Die quantitative Analyse ergab :

Titansäure	46,42
Eisenoxyd	52,67
Eisenoxydul	1,07
	<hr/>
	100,16.

Da nun die kleine Menge von Eisenoxydul als ganz unwesentlich zur Constitution des Titaneisens betrachtet werden darf, besonders da nicht die geringste Spur von Magnesia nachgewiesen werden konnte, so wäre das Verhältniß zwischen $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{TiO}_2 = 1 : 1,70 = 3 : 5,1$, die Formel demnach $= (\text{Fe}_2\text{O}_3)^3(\text{TiO}_2)^5$.

Das Verhältniß ändert sich kaum, wenn man das gefundene Eisenoxydul auf die entsprechende Menge Titansäure berechnet und dieses titansaure Eisenoxydul als vielleicht secundäres Product vom Ganzen abzieht und die Titansäure mit Eisenoxyd auf 100 berechnet.

Dagegen wird es etwas schwankend, zieht man bloß Eisenoxydul von der Gesamtmenge ab und berechnet dann auf 100, indem hier eher das Verhältniß 4 : 7 als 3 : 5 annehmbar erscheint.

Viel berechtigter tritt dagegen die Annahme 3 : 5 hervor, wenn man das Oxydul auf Oxyd berechnet, indem sich hier statt 3 : 5,1, wie oben, das Verhältniß 3 : 5,04 ergibt, mithin die oben erwähnte Formel $(\text{Fe}_2\text{O}_3)_3(\text{TiO}_2)_5$ die meiste Berechtigung hat.

Dieses Titaneisen gehört demnach in keine der von Rammeisberg unterschiedenen drei Hauptclassen und muß zu den von ihm angeführten und auch meist analysirten Titaneisen von abnormer Zusammensetzung gerechnet werden.

Bezüglich der Ausführung der Analyse mag hier angeführt sein, daß dieselbe durch Aufschließen des fein gebeutelten Minerals in Salzsäure und im zugeschmolzenen Rohre vorgenommen wurde. Um einen Anhaltspunkt zur Beurtheilung der Methode zu erhalten, wurde das Mineral vorerst auf die gewöhnliche Weise durch Aufschließen mit saurem schwefelsaurem Kali analysirt.

Sodann wurde mit mehreren Proben auf folgende Weise vorgegangen. Die abgewogene Substanz wurde im zugeschmolzenen Rohre von gutem böhmischen Glase auf 140 bis 180° C. 2 bis 3 Stunden mit concentrirter Salzsäure erhitzt. Das Anfangs schwarzbraune Pulver war sodann ganz hellgelb. Die Röhre wurde geöffnet, der Inhalt derselben in kochendes Wasser gegossen und filtrirt. In Lösung war nur Eisenoxyd, im Rückstand nur Titansäure, durch wenig Eisenoxyd hellgelb

gefärbt. Letzterer wurde getrocknet, gewogen und sodann geschmolzen mit SO_4HK , worauf die Titansäure als schneeweißes, vollkommen eisenfreies Pulver abgeschieden und gewogen werden konnte. Das in der ersten Lösung befindliche Eisenoxyd wurde mit Zink reducirt und titirt mit Chämäleon. Das Eisenoxydul wurde in einer besonderen Probe auf gewöhnliche Weise bestimmt.

Diese Art des Aufschliessens mit Säure, die übrigens bei Titaneisenanalysen keineswegs neu ist, hat vor der des Schmelzens mit saurem schwefelsaurem Kali manchen Vorthail. Man spart viel Mühe, hat eine reinlichere Arbeit und die zurückbleibende Titansäure ist durch Schmelzen mit SO_4HK viel leichter ganz eisenfrei zu erhalten, als jene, die nach einmaligem Schmelzen der ursprünglichen Substanz mit 2 bis 3 pC. Eisen gewöhnlich durch Kochen gefällt wird und dann nochmals geschmolzen werden muss. Dafs in diesem Falle wenigstens die Zahlen so genau sind, wie die bei der Schmelzmethode erhaltenen, mögen folgende Angaben beweisen:

Mit saurem schwefelsaurem Kali geschmolzen:

TiO_2 46,09 + Eisenoxyd bis 2,84 pC.

Fe_2O_3 49,40.

Im ersten Filtrate der durch Kochen gefällten TiO_2 erhalten.

Mit HCl im geschlossenen Rohr behandelt:

	I.	II.
TiO_2	46,85	46,42 + 2 bis 3 pC. Eisenoxyd
Fe_2O_3	49,66	49,13.

Letzteres sofort im ersten Filtrate bestimmbar.

Beim Behandeln der Substanz bei 160 bis 200° C. (3 Stunden) erhielt ich 52,67 pC. Fe_2O_3 sofort im Filtrat bestimmbar.

Mit Titansäure zurückgeblieben 1,67 Fe_2O_3 .

Ob diese Methode des Aufschliessens auch für die Eisenoxydul enthaltenden, überhaupt Titaneisen von anderer Zusammensetzung als vorliegendes sich bewährt, darüber stehen mir keine Versuche zur Verfügung.

Ueber den Krystall selber theilte mir Herr Dr. Nies freundlichst noch folgendes Nähere mit: „In seiner gegenwärtigen Gestalt wiegt der Krystall 1988 Grm.; wobei erwähnt werden muß, daß bei dem Versuch, Material zur chemischen Analyse zu gewinnen, ein unglücklicher Schlag wohl gegen 0,5 Kilogrm. von dem Exemplar trennte, so daß sein ursprüngliches Gewicht ungefähr $2\frac{1}{2}$ Kilogrm. betragen haben mag.“

Der Typus des Krystalls wird durch das Vorwalten des Pinakoïds neben den etwa im Gleichgewicht ausgebildeten Rhomboëderflächen R und 2R, sowie der Säule zweiter Ordnung und der Pyramide gleicher Ordnung $\frac{4}{3}$ P 2 ohngefähr würfelförmig.

4. Ueber abnorme Harnbestandtheile nach Genuß der Spargelspröfslinge;

von *A. Hilger*.

Der charakteristische Geruch, welcher bei Genuß von Spargelspröfslingen constant im Harne auftritt, allgemein bekannt und beobachtet, gab einerseits Veranlassung zu diesen Versuchen, andererseits schien die Frage interessant zu entscheiden, ob Asparagin, jene für den pflanzlichen Organismus so wichtige Amidverbindung, durch den Körper unverändert hindurch geht, oder Spaltungen erleidet, die so rasch experimentell auf mannigfache Weise erhalten werden können. Zur Beschaffung des Materials unterzog ich mich selbst einem mehrtägigen Genuß von Spargeln. Drei Tage hindurch wurden *nur* Spargelspröfslinge genossen, mit Fett oder Essig und Oel zubereitet, nebst wenig Brod. Als Getränk diente ausschließ-

lich Bier. Die Gesamtmenge des ausgeschiedenen Harnes innerhalb dieser Zeit betrug 5100 Cubikcentimeter.

Zur Auffindung allenfalls vorhandener flüchtiger Stoffe, die den Geruch bedingen könnten, wurden 3000 CC. der Destillation unterworfen bei einer Temperatur, welche 100° C. nicht überstieg. Die Destillation selbst wurde nur kurze Zeit unterhalten, um möglichst eine Ammoniakbildung durch Zersetzung der Harnfarbstoffe und des Harnstoffes zu vermeiden. Das Destillat reagierte stark alkalisch und zeigte den charakteristischen Geruch des Spargelurins im höchsten Grade. Trotzdem gelang es nicht, durch wiederholte Fractionirung einen bestimmten Körper zu isoliren und wurde daher nur die vorhandene Ammoniakmenge in Form von Ammoniumplatinchlorid bestimmt, welche Bestimmung einen Ammoniakgehalt von 6,24 Grm. in 3000 CC. Harn ergab. Die verhältnißmäßig große Ammoniakmenge regte zu einer weiteren Controlbestimmung an, die mit weiteren 500 CC. Harn nach der Methode von Neubauer ausgeführt wurde mit Hülfe von Natronkalk in der Kälte unter einer Glasglocke bei Gegenwart von titrirter Schwefelsäure. Auch hier war der Ammonidgehalt ein bedeutender: 500 CC. gaben 1,02 Grm. Ammon.

Neubauer fand bei seinen Versuchen, daß die durchschnittliche Ammoniakmenge bei einem Erwachsenen innerhalb 24 Stunden 0,724 Grm. beträgt; eben so ist bekannt, daß Harnstoff und die Harnfarbstoffe besonders bei Gegenwart von saurem phosphorsaurem Natron in der Kochhitze sich allmähig zersetzen und Ammoniak liefern. Trotzdem ist jedoch in vorliegendem Falle die Annahme gerechtfertigt, daß der Ammoniakgehalt des Spargelurins bedeutend vermehrt ist, und zwar veranlaßt durch die Zersetzung des Asparagins im Organismus selbst.

Das weitere Augenmerk war auf die Entscheidung der Fragen gerichtet:

„Ist Asparagin im Harn unverändert noch vorhanden?“
 „Enthält der Harn die Spaltungskörper des Asparagins neben Ammoniak, Bernsteinsäure?“

Zur Entscheidung dieser Fragen wurden theils Destillationsrückstände, theils die noch restirenden Mengen von Urin verwendet.

Ich sehe vorläufig davon ab, ausführlich die Methoden, welche hier in Anwendung kommen, zu schildern und begnüge mich mit Mittheilung der gewonnenen Resultate.

Asparagin fehlte in frisch entleertem Harn vollständig, eine Bestätigung dessen, was Lehmann früher schon aussprach, daß nämlich Asparagin nicht unverändert durch den Körper hindurchgeht. *Bernsteinsäure* war in verhältnißmäßig reichlicher Menge vorhanden, außerdem die Menge der Hippursäure bedeutend vermehrt und noch *Benzoësäure* nachzuweisen.

Uebersieht man das Gesamtergebnis der Versuchsreihe, so hat entschieden der Organismus die Spaltung des Asparagins in Ammoniak und Bernsteinsäure vollführt, welche beiden Bestandtheile im Harn auftreten. Wie aber das vermehrte Auftreten der Hippursäure und auch Benzoësäure zu deuten ist, ob diese beiden Säuren als Producte der hier vorwiegenden Pflanzennahrung zu betrachten sind, ob die Benzoësäure als Spaltungsproduct der Hippursäure auftritt, darüber ist vorläufig keine Entscheidung möglich. Jedenfalls regen diese Resultate zu weiteren exacteren Versuchen an, einerseits mit Asparagin in reinem Zustande, und Spargelsprüßlingen andererseits, die auch beabsichtigt sind und worüber seiner Zeit Mittheilung erfolgen wird.

5. Die Löslichkeit von Tellur und Selen in Schwefelsäure; von *Demselben*.

Vorbereitungen zu Collegienversuchen gaben Gelegenheit, die Löslichkeit des Tellurs und Selens in Schwefelsäure und die dabei auftretenden Erscheinungen näher zu verfolgen, welche wohl wegen der Ungenauigkeit der vorhandenen Angaben einer kurzen Besprechung werth sind. In den meisten Hand- und Lehrbüchern der anorganischen Chemie, die in der letzten und auch in früherer Zeit erschienen sind und allgemeine Verbreitung genossen, lesen wir allgemein, daß Tellur in concentrirter Schwefelsäure mit Purpurfarbe löslich ist und daraus durch Zusatz von Wasser unverändert wieder abgeschieden werden kann. Von einer möglichen *Oxydation* des Tellurs bei dieser Manipulation finden wir keine Erwähnung, obgleich schon H. Rose in seinem vortrefflichen Werke über analytische Chemie angiebt, daß beim Lösen des Tellurs in Schwefelsäure unter Erwärmen sich schweflige Säure entwickelt bei gleichzeitiger Bildung von telluriger Säure. Bezüglich des Verhaltens von Selen gegen concentrirte Schwefelsäure finden wir überall die Löslichkeit des Selens in Schwefelsäure mit grüner Farbe angegeben, welche Lösung auf Zusatz von Wasser das Selen wieder ausscheidet, ohne alle weiteren Angaben, obgleich Fischer, Pogg. Ann. **12**, 153 und Gmelin in seinem Lehrbuche von einer hier stattfindenden *Oxydation* sprechen. In anderen analytischen Lehrbüchern suchen wir ebenfalls vergebens nach dieser Angabe, welche doch wohl zur Charakterisirung dieser Elemente sicher von grofser Wichtigkeit ist.

Daß die Rose'sche Angabe in Betreff des Tellurs vollständig richtig ist, bestätigte ein angestellter Versuch. Wir

sehen: beim Erhitzen einer Lösung von Tellur in Schwefelsäure nach kurzer Zeit die schweflige Säure auftreten, es entsteht tellurige Säure, welche sich bei größeren Mengen von vorhanden gewesenem Tellur beim Erkalten krystallinisch ausscheidet. Die Versuche in dieser Richtung mit Selen angestellt bestätigen die Aussprüche von Gmelin und Fischer. Selen löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit grüner Farbe, welche nach dem Kochen der Lösung verschwindet, unter lebhafter Entwicklung von schwefliger Säure. Wasser fällt aus dieser Lösung kein Selen, dagegen scheidet Chlorzinn rothes Selen aus, was die Bildung von seleniger Säure unzweifelhaft beweisen dürfte. Eine sehr concentrirte Lösung von Selen in Schwefelsäure (mit schwarzgrüner Farbe) zeigt nur schwierig die Entwicklung schwefliger Säure beim Kochen, dagegen sofort, wenn neue Mengen von concentrirter Säure zugegossen werden,

Mögen diese Bemerkungen dazu beitragen, auf diese wohl zu berücksichtigenden Eigenschaften dieser beiden Elemente wiederholt aufmerksam zu machen.

6. Ueber die quantitative Bestimmung von Jod im Harne; von *Demselben*.

Das Auftreten der Jodverbindungen im Harne bei innerlichem Gebrauche von Jodkalium oder anderen Präparaten; so wie bei äußerlichem Gebrauche von Jod, in Form von Aufpinseln von Jodtinctur u. s. w. machen den qualitativen wie quantitativen Nachweis von Jod im Harne häufig nöthig. Zum qualitativen Nachweise von Jod besitzen wir bekanntlich

sehr zuverlässige und rasch auszuführende Methoden, unter welchen die Abscheidung von Jod durch vorsichtigen Zusatz von rauchender Salpetersäure in kleinen Mengen bei möglichster Abkühlung und Aufnahme des ausgeschiedenen Jods mittelst Schwefelkohlenstoff unbedingt den Vorzug verdient.

Kleinere Mengen von Jod lassen sich mit Sicherheit ferner finden, wenn der Harn unter Zusatz von Aetzkali eingedampft und der vorhandene Rückstand erhitzt wird, worauf in der wässerigen Lösung dieser Masse Jod in bekannter Weise nachgewiesen wird.

Weniger empfehlenswerth ist die Anwendung von Chlorwasser zur Abscheidung von Jod, da verhältnismässig große Mengen von Chlorwasser nothwendig sind; eine Erfahrung, auf die schon v. Gorup-Besanez bei der Bromnachweisung im Harn aufmerksam macht. Auch die Gefahr, bei Anwendung sehr gesättigten Chlorwassers leicht kleine Mengen von Jod, wie dieselben meist im Harn auftreten, wegen des sich so leicht bildenden Chlorjods zu übersehen, macht die Methode weniger geeignet.

In anderer Weise gestalten sich die Verhältnisse bei der quantitativen Bestimmung von Jod im Harn. Eine möglichst einfache, nicht zu zeitraubende und genaue Methode in dieser Richtung aufzufinden, lag in der Absicht beim Beginne der in Nachstehendem mitgetheilten Versuche.

Die Methoden, welche zur quantitativen Bestimmung von Jod im Harn bis jetzt vorgeschlagen wurden, sind von H. Struve und Kersting mitgetheilt.

H. Struve gründet auf die Löslichkeit des Jods in Schwefelkohlenstoff mit violetter Farbe eine colorimetrische Methode, die darin besteht, daß die Schwefelkohlenstofflösung des in einer abgemessenen Harnmenge mit Chlorwasser oder rauchender Salpetersäure ausgeschiedenen Jods mit Normallösungen, hergestellt durch Auflösung von Jodkalium in

bestimmten Verhältnissen, in Wasser unter Zusatz von rauchender Salpetersäure und Schwefelkohlenstoff gefärbt, in der Färbung verglichen wird.

Dass diese Methode niemals scharfe Resultate liefern kann, beweist die Schwierigkeit der Beobachtung der Farbennuancirungen gerade bei rothen und violetten Farben, abgesehen davon, dass die Manipulationen der Ausscheidung des Jods mittelst rauchender Salpetersäure und Lösung in Schwefelkohlenstoff kaum ohne Verluste von freiem Jod auszuführen sind.

Kersting's Methode beruht auf dem Princip, dass Flüssigkeiten, die Jodverbindungen enthalten, mit concentrirter Schwefelsäure bei guter Abkühlung der Destillation unterworfen alles Jod in Form von Jodwasserstoff verlieren, so dass das Destillat speciell bei Anwendung von jodhaltigem Harn enthält: Jodwasserstoff, schweflige Säure, Schwefelsäure, alle flüchtigen Säuren des Harns. Das Destillat wird von schwefliger Säure durch vorsichtigen Zusatz von Chlorkalklösung befreit und hierauf das Jod mittelst titrirter Lösung von Chlorpalladium bestimmt.

Die Prüfung dieser Methode durch verschiedene Proben gab nicht besonders günstige Resultate. Der Destillationsprocess bedarf der größten Vorsicht, ist sehr zeitraubend, veranlasst durch die sehr häufig beim Beginne der Arbeit auftretenden Zersetzungen der Harnbestandtheile Verluste an Jodwasserstoff, die übrigens nach meinen Erfahrungen hier kaum zu vermeiden sind und gab constant zu kleine Mengen von Jod. (Es wurde mit Harn gearbeitet, dem abgewogene Mengen von Jodkalium zugesetzt waren.)

Es reihte sich eine weitere Versuchsreihe an auf das Princip der Jodnachweisung mittelst Schwefelkohlenstoff gegründet, wobei versucht wurde das gelöste Jod an Kali zu binden und hierauf volumetrisch mittelst Chlorpalladium zu

bestimmen. Wie vorausszusehen war zeigten die Resultate die Unbrauchbarkeit dieses Verfahrens. Die Chlorpalladiumlösung schien jedoch zur Jodbestimmung dennoch am besten geeignet, weshalb nach verschiedenen Richtungen hin Versuchsreihen in Angriff genommen wurden.

I. Versuchsreihe :

Jodhaltiger Urin wurde in abgemessenen Mengen mit der bei Harnstoffbestimmungen angewandten Barytmischung versetzt, zur Ausfällung der Schwefelsäure und Phosphate, von welchen zu fürchten war, daß dieselben die Chlorpalladiumlösung zersetzen würden, das erhaltene Filtrat mit Salzsäure angesäuert und mit titrirter Chlorpalladiumlösung das Jod bestimmt.

Die angewandte Chlorpalladiumlösung war von einer solchen Stärke, daß 10 CC. = 0,0119 Jod entsprachen; die Titrestellung dieser Lösung geschah mittelst einer Jodkaliumlösung, von welcher 1 CC. = 1 Milligrm. Jod anzeigt, bereitet durch Auflösen von 1,308 Grm. geglühtem reinem Jodkalium in einem Liter Wasser.

a. Versuche mit einem normalen Harn, dem 0,04 pC. KJ (= 0,0305 J) zugesetzt war.

10 CC. Palladiumchlorürlösung bedurften :

1. 38,8 CC. Harn,
2. 38,5 CC. Harn,
3. 39,1 CC. Harn,

im Mittel 38,8 CC.,

mithin wurde gefunden 0,0306 pC. J anstatt 0,0305 J.

b. Versuche mit einem Harn, dem 0,0308 pC. J in Form von KJ zugesetzt war, wobei folgende Werthe erhalten wurden :

1. 0,0310 pC. J.
2. 0,0309 pC. J.
3. 0,0309 pC. J.
4. 0,0307 pC. J.

- c. Harn eines Patienten aus der Universitätsklinik, der längere Zeit KJ innerlich genommen hatte.

10 CC. Palladiumlösung bedurften :

1. 23,6 CC. Harn und Barytmischung, angesäuert.
2. 23,8 CC.
3. 23,9 CC.

im Mittel 23,8 CC. = 11,2 CC. Harn = 0,106 Jod.

- d. Harn eines Patienten der Klinik, der ebenfalls Jodkalium längere Zeit genommen hatte.

5 CC. Palladiumlösung brauchten Harn :

1. 24,4 CC. = 0,0601 pC. J.
2. 23,8 CC. = 0,061 pC. J.
3. 25,2 CC. = 0,059 pC. J.

- e. Endlich Versuche mit Harn, dem 0,005 pC. KJ zugesetzt war.

1. 0,0048 pC. J.
2. 0,0049 pC. J.
3. 0,0049 pC. J.
4. 0,0049 pC. J.
5. 0,0051 pC. J.

II. Versuchsreihe :

Jodhaltiger Urin wurde zur Trockne verdampft, mit absolutem Alkohol extrahiert und der hier bleibende Rückstand mit Wasser aufgenommen zur weiteren Bestimmung des Jods. Es lag in der Absicht, auf diesem Wege den Harnstoff, die Farbstoffe des Harns u. s. w. zu beseitigen, die allenfalls die Jodpalladiumreaction beeinträchtigen konnten. Von Erfolg waren jedoch die Versuche nicht begleitet, da sich zeigte, daß kleine Mengen von Jodkalium in die alkoholische Lösung mit übergehen, wodurch ein Verlust von Jod bei der quantitativen Bestimmung herbeigeführt wird, abgesehen davon, daß die Methode zu zeitraubend sein würde.

III. Versuchsreihe :

Diese Versuchsreihe endlich hatte den Zweck, zu constatiren, ob Harnstoff, phosphorsaures Alkali, Bromkalium die

Palladiumreaction stören, wenn diese Körper zu gleicher Zeit in Lösung vorhanden sind.

1. Eine Jodkaliumlösung von bestimmtem Gehalt (2 CC. = 0,0133 J) wurde unter Zusatz von phosphorsaurem Natron zur Jodbestimmung mittelst Palladiumchlorür verwandt.

2 CC. dieser Lösung (= 0,0133 J) hatten Palladiumchlorür nöthig:

1. 10,9 CC. = 0,01297 J.

2. 11,1 CC. = 0,01321 J.

3. 10,8 CC. = 0,0128 J.

2. Von derselben Jodkaliumlösung bei Zusatz von Bromkalium bedurften Palladiumchlorür:

1. 11,0 CC. = 0,01309 J

2. 10,8 CC. = 0,0128 J

bei Anwendung von je 2 CC. Jodkaliumlösung von oben erwähntem Gehalte.

3. Gegenwart von Harnstoff in größeren und kleineren Mengen beeinträchtigte ebenfalls die quantitativen Resultate nicht, was noch folgende Versuche beweisen:

2 CC. Jodkaliumlösung (= 0,0133 J) hatten Palladiumchlorür nöthig:

1. 10,9 CC. = 0,01297 J.

2. 11,0 CC. = 0,0130 J.

3. 11,1 CC. = 0,013209 J.

Als Gesamtergebnis dieser ausgedehnten Versuchsreihe läßt sich feststellen:

1. Die quantitative Jodbestimmung im Harn auf volumetrischem Wege mittelst Palladiumchlorür ist unbedingt empfehlenswerth und liefert genaue Resultate.

2. Der zu prüfende Harn kann direct zur Prüfung nach vorherigem Ansäuern mit Salzsäure benutzt werden. Die Entfernung der Schwefelsäure, Phosphorsäure, so wie anderer Bestandtheile des Harns ist vor Ausführung der Probe nicht erforderlich.

Ausführung der Bestimmung nach den gemachten Erfahrungen:

10 bis 20 CC. Palladiumchlorürlösung je nach den Jodmengen des zu prüfenden Harns, die sich leicht durch eine qualitative Probe auf Jod annähernd feststellen lassen, werden in einem Glaskolben mit eingeschliffenem Glasstöpsel im Wasserbade erhitzt und von dem jodhaltigen Harn, der zuvor mit Salzsäure angesäuert auf ein bestimmtes Volumen gebracht war, so viel zugesetzt, bis sämtliches Palladium als Jodür abgeschieden ist. Heftiges Umschütteln der Mischung beschleunigt sehr die Abscheidung; kleine Proben von Zeit zu Zeit abfiltrirt, mit einigen Tropfen Harn versetzt, zeigen beim Erhitzen bei einer stattfindenden neuen Trübung oder beim Klarbleiben, ob die Reaction beendet ist, oder nicht.

So umständlich und zeitraubend diese Filtration zur Feststellung des Endes der Reaction erscheint, so schnell überzeugt man sich in der Praxis, dass mit grosser Sicherheit und rasch bei einiger Uebung gute Resultate erhalten werden.

Erlangen, im December 1873.

Synthese des Phenylbutylens;

von *B. Aronheim*.

(Eingelaufen den 23. December 1873.)

Nachdem durch die so wichtige, von Fittig und Töllens ins Leben gerufene Methode der systematische Aufbau phenylirter Kohlenwasserstoffe der Sumpfgasreihe ermöglicht war, mußte der Wunsch rege werden, derartige Kohlenwasserstoffe auch in der Aethylen- oder Acetylenreihe darzustellen. Die Existenzfähigkeit ungesättigter Kohlenwasserstoffe, die den Phenylrest enthalten, war schon seit längerer Zeit bekannt. Schon im Jahre 1839 hatte E. Simon *) das Styrol im *Storax liquidus* nachgewiesen. In demselben Jahre hatte dieser Forscher und gleichzeitig C. Herzog **) die Beobachtung gemacht, daß aus der Zimmtsäure sich ein Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung des Styrols durch Kohlensäureabspaltung darstellen ließe (sie nannten den auf diesem Wege erhaltenen Körper Cinnamen), doch wurde derselbe schon damals von Gerhardt und Cahours ***) für identisch mit Styrol erklärt. Nicht lange Zeit darauf wurden diese Beobachtungen von Hofmann und Blyth †) weiter verfolgt und die Bildung des Styrols aus der Zimmtsäure analog erklärt wie die Entstehung des Benzols aus der Benzoësäure, mit Zugrundelegung folgender Gleichung:



*) Diese Annalen **31**, 265.

**) Pharm. Centralblatt, 1839, 833.

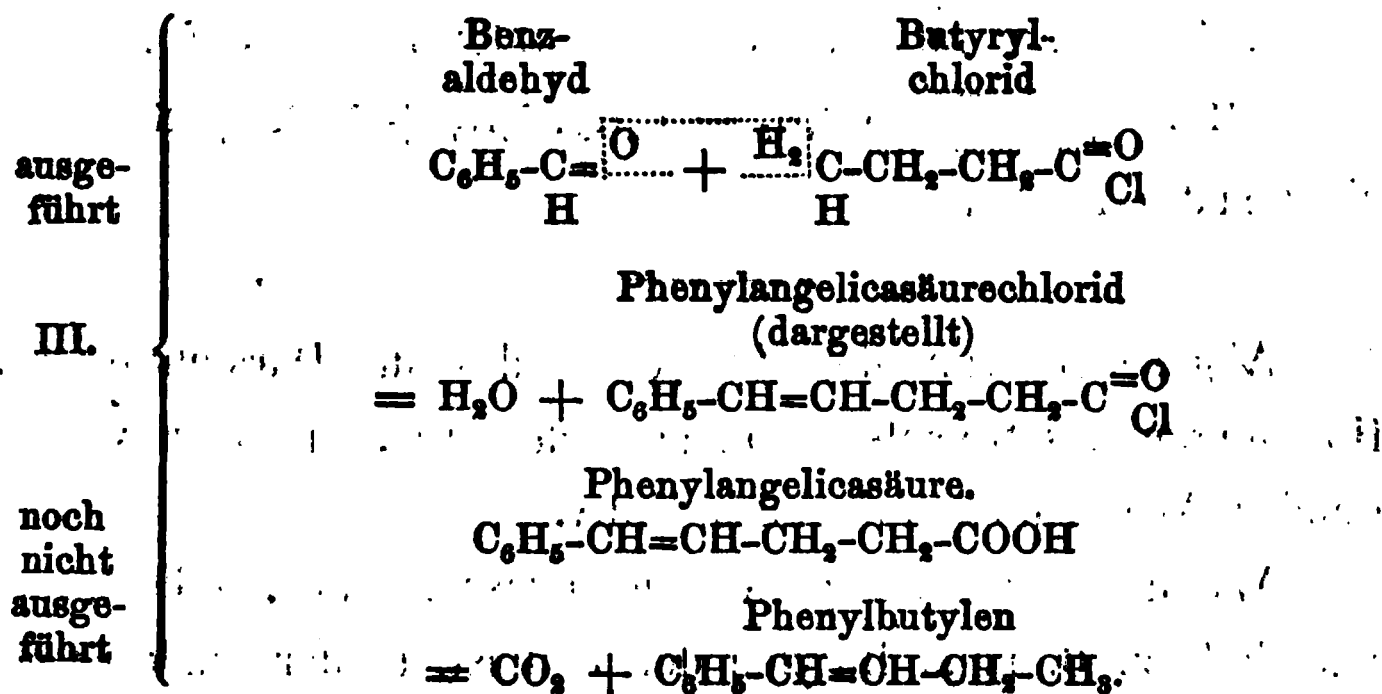
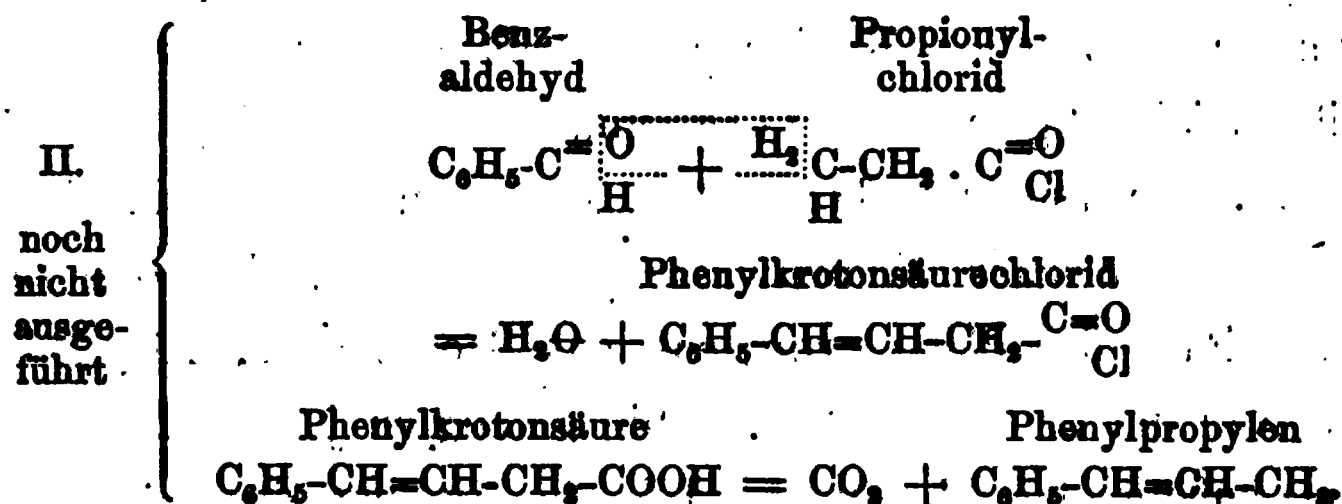
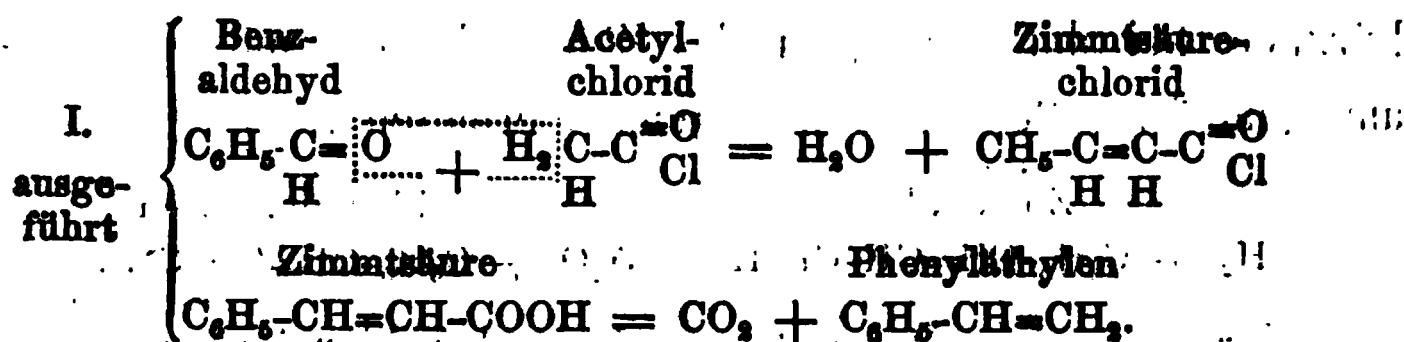
***) Diese Annalen **35**, 67.

†) Daselbst **53**, 292 u. 325.

Nachdem also die Beziehungen des Styrols zur Zimmtsäure erkannt waren, bedurfte es nur der von Bertagnini*) im Jahre 1856 gefundenen Synthese der Zimmtsäure, um zu einer indirecten Synthese des Styrols zu gelangen. Das Styrol wurde dann weiter als Phenyläthylen erkannt, und es dienen dieser Auffassung die schönen Arbeiten Glaser's**) hinreichend als Beleg. Wäre man auf dem so gefundenen Wege weiter fortgeschritten, so hätte man auch genau in derselben Weise, wie Bertagnini die Zimmtsäure (oder Phenylacrylsäure) darstellte, zur Synthese der Phenylcrotonsäure und der Phenylangelicasäure gelangen müssen, die durch Kohlensäureabspaltung Phenylpropylen und Phenylbutylen geliefert haben würden. Die auf diesem Wege dargestellten Kohlenwasserstoffe würden, aus Gründen, auf die ich nachher zurückkommen werde, auch jetzt noch von besonderem Interesse sein, obgleich, wie ich glaube, in vorliegender Arbeit eine bequemere Methode zur Darstellung derartiger Verbindungen gefunden ist. Bertagnini wandte bekanntlich zur Synthese der Phenylacrylsäure Bittermandelöl und Acetylchlorid an; die Reaction trat beim Erhitzen auf 120 bis 130° unter Wasseraustritt ein. Wenn man hierbei Acetylchlorid durch Propionylchlorid oder Butyrylchlorid ersetzt, so wird die Reaction genau in gleicher Weise verlaufend Phenylcrotonsäure und Phenylangelicasäure liefern (von denen die letztere auf diesem Wege dargestellt ist). Folgende Gleichungen mögen das Entstehen dieser Säuren, und ihre Zersetzung in Phenylpropylen resp. Phenylbutylen und Kohlensäure veranschaulichen :

*) Diese Annalen 100, 125.

**) Daselbst 154, 154.

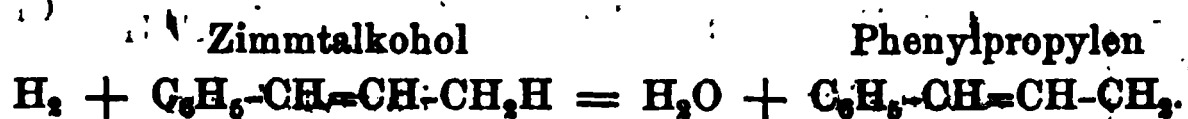


Höchst interessant wäre der Aufbau dieser Reihe in angedeuteter Weise schon deshalb gewesen, weil man auf diesem Wege zu Kohlenwasserstoffen gelangen würde, die auch in ihrer inneren Structur insofern homolog wären, als die doppelte Bindung (falls bei der Synthese keine intramoleculare Umlagerung eintritt) immer zwischen den beiden Kohlenstoffen der Seitenkette stattfinden müßte, die dem Phenylrest zunächst liegen, wie obige Formeln zeigen.

Ein Phenylpropylen *) dieser Structur wurde von Fittig

*) R. Fittig, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 21, 214.

kürzlich bei der Reduction des Zimmtalkohols mit Natriumamalgam folgender Gleichung gemäß erhalten :



Versuche zur Darstellung eines der hier besprochenen Reihe angehörnden Kohlenwasserstoffs wurden in neuester Zeit gleichzeitig von Fittig und Tollens unternommen, und zwar versuchten beide ihre so oft mit Glück zur Synthese aromatischer Kohlenwasserstoffe benutzte Methode zur Darstellung des Phenylpropylens aus Brombenzol, Allyljodid und Natrium zu verwerthen. Sie gelangten jedoch beide zu dem auffällenden Resultate, dafs die Bildung des nach folgender Gleichung zu erwartenden Kohlenwasserstoffs:



nicht stattgefunden hatte,

Abgesehen von dem Interesse, das die Darstellung der Homologen des Styrols schon an sich hatte, trieb zu vorliegender Arbeit noch folgendes Motiv.

Wenn die ungesättigten Kohlenwasserstoffe der Fettreihe, wie dies z. B. beim Butylen der Fall ist, in der Bindung der Kohlenstoffe verschiedene Anordnungen zulassen, so mag die Einführung der Phenylgruppe ein geeignetes Mittel zur Feststellung ihrer Structur abgeben. Es könnte sich ein Phenylbutylen der Formel :



von dem gleichnamigen Kohlenwasserstoffe der Structur :



z. B. in der Kalischmelze oder gegen Barytwasser bei höherer Temperatur in der Weise unterscheiden, dafs die erste Verbindung Phenylpropionsäure und Ameisensäure, letztere dagegen Phenylessigsäure und Essigsäure lieferte.

Von diesen Gesichtspunkten ausgehend nahm ich auf den Rath des Herrn Prof. Liebermann die fehlgeschlagenen Versuche zur Synthese der Kohlenwasserstoffreihe $C_6H_5 \cdot C_nH_{2n-1}$ wieder auf.

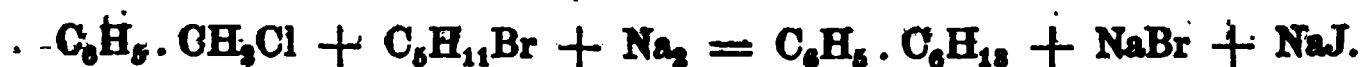
Die nächste Aufgabe betraf nun die Aufsuchung des Hindernisses, das sich dem Verlaufe der sonst so glatten Reaction von Fittig und Tollens entgegengestellt hatte. Bedenkt man, daß bei Einwirkung von Natrium auf Jodallyl Diallyl entsteht und daß Brombenzol in gleicher Weise, doch schwieriger, Diphenyl liefert, so lag die Vermuthung nahe, daß das Natrium auf ein Gemisch von Brombenzol und Jodallyl in der Weise einwirkt, daß zunächst die ganze oder doch die Hauptmenge des vorhandenen Jodallyls in Diallyl übergeführt und somit der Reaction entzogen wird, ehe das Brombenzol in dieselbe eintritt. Auf Rath des Herrn Prof. Liebermann wandte ich daher statt des Brombenzols eine andere Verbindung, in welcher das Halogen nicht so energisch zurückgehalten wird: das Benzylchlorid an, nachdem ich es durch folgenden Vorversuch auf seine Reactionsfähigkeit geprüft hatte.

Auf ein Gemisch von Bromamyl und Benzylchlorid liefs ich unter Aether Natrium einwirken und unterstützte die Reaction durch Erwärmen. Es entstand dabei wie zu erwarten war neben Diamyl und Dibenzyl ein bei 214 bis 215° siedendes farbloses Oel, das einen angenehmen aromatischen Geruch zeigte und sich durch die Analyse als ein Caprylbenzol erwies.

Substanz = 0,1070 Grm. : 0,8478 Grm. Kohlensäure und 0,1072 Wasser.

	Gefunden	Berechnet auf $C_{12}H_{18}$
C	88,52	88,89
H	11,13	11,11.

Das Caprylbenzol war hier nach folgender Gleichung entstanden :



Es ist dem Amyltoluol $\left(\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C}_5\text{H}_{11} \end{smallmatrix} \right)$ isomer, das aus Bromamyl und Bromtoluol in gleicher Weise entsteht, und zu dem es sich in gleicher Weise verhält wie alle Benzyl-derivate zu den entsprechenden Toluolderivaten. In ihrem äußeren Verhalten unterscheiden sich diese beiden Isomeren nicht wesentlich. (Der Siedep. des Amyltoluols liegt bei 213°.)

Da das Caprylbenzol für mich hier nur das Interesse hatte, die Leichtigkeit zu constatiren, mit welcher das Benzylchlorid sich zu derartigen Synthesen schickt, so hielt ich eine weitere Untersuchung dieses Kohlenwasserstoffs für unnöthig, zumal die Constitution des darin enthaltenen Amylrestes nicht mit Sicherheit festgestellt ist. Es wurde daher sofort zu dem Versuche geschritten, in den Benzylrest den Rest eines ungesättigten Kohlenwasserstoffs einzuführen. Es hätte hier vielleicht am nächsten gelegen, die Reihe von unten an aufbauend dem Benzylrest ein Aethenyl (Vinyl) einzuführen, weil es dasjenige Radical ist, welches den geringsten Kohlenstoffgehalt im Molecul zeigt. Aus rein praktischen Gründen wollte ich jedoch nicht damit beginnen, dieses Phenylallyl oder Phenylpropylen darzustellen. Es lag mir zunächst daran, diese Synthesen mit einem Material zu beginnen, das leicht in grösserer Menge rein zu beschaffen war, um sogleich über die Möglichkeit oder Unmöglichkeit der Verwirklichung meines Planes Gewissheit zu erlangen. In diesem Sinne wurde die Synthese des Phenylbutylens aus Benzylchlorid und Jodallyl zunächst versucht, da ich durch die Fabrik von C. A. F. Kahlbaum in Berlin im Stande war, letzteres aus Allylalkohol dargestellte Product in beliebiger Menge im Zustande der Reinheit zu erhalten.

Bei der Synthese selbst verfuhr ich nach der bekannten Fittig'schen Methode, nur ist bei der Behandlung dieser ungesättigten Verbindungen noch weit mehr als gewöhnlich auf völliges Trocknen der Materialien zu achten. Ferner ist ein beträchtlicher Ueberschuß von fein geschnittenem Natrium anzuwenden, da das Reinigen des Rohproductes bei Anwesenheit jodhaltiger Verbindungen sehr erschwert wird. Auch empfiehlt es sich aus diesem Grunde, in einem Male immer nur geringe Mengen zu verarbeiten. Es wurden immer Portionen von 14 Grm. Jodallyl mit 10,6 Grm. Benzylchlorid vereinigt, dem Gemisch ungefähr das dreifache Volumen Aether zugesetzt und schnell 10 Grm. fein geschnittenes Natrium eingetragen. Man muß sich mit dem Zufügen des letzteren beeilen, da das oft selbständige Eintreten der Reaction sonst leicht dabei hinderlich wird. Der Kolben wird sodann am Rückflusskühler sich selbst überlassen, bis die erste Einwirkung vollendet ist, darauf digerirt man 4 bis 5 Stunden auf dem Wasserbade. Ich habe in dieser Weise immer mehrere Kölbchen gleichzeitig angesetzt und den Inhalt von 12 Kölbchen nach dem Abgießen vom Natrium gemeinschaftlicher Reinigung unterworfen. Das im Aether gelöste Rohproduct hat den furchtbar stechenden Geruch der Allylverbindungen, es wurden daraus die entstandenen Producte in folgender Weise isolirt. Zunächst wurde durch vorsichtiges Erhitzen im Wasserbade der Aether abdestillirt. Wenn das Thermometer auf 50° gestiegen ist wechselt man die Vorlage; es geht nun ein farbloses, stechend riechendes Oel über (dessen Geruch auch dem abdestillirten Aether anhaftet), während der Siedepunkt bei ungefähr 59° constant wird. Diese Fraction wollen wir vorläufig mit I. bezeichnen.

Es steigt sodann das Thermometer, während dazwischen eine geringe Menge farblosen Oels übergeht, auf 170° . Von 170 bis 190° gehen nun reichliche Quantitäten eines gleich-

falls farblosen Oeles über, dem der stechende Geruch nur noch in geringem Masse anhaftet und das wir mit II. bezeichnen wollen. Sodann stieg das Thermometer schnell auf 284° , es destillirt ein farbloses Oel (Fraction III.), das beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Die so erhaltenen drei Fractionen wurden jede für sich in einem Destillirkolben mit Linnemann'schem Kugelaufsatz ohne Platindrahtnetze einer systematischen Fractionirung unterworfen. Dabei fixiren sich folgende Siedepunkte: Für I. 59° , für II. 176 bis 178° , für III. 284° . In der ersten Fraction wurde Diallyl vermuthet, das nach früheren Angaben gleichfalls bei 59° siedet, und dessen Auftreten bei dieser Reaction nach folgender Gleichung erwartet werden durfte:



Seine Identität damit wurde durch das nach mehrstündigem Stehen plötzlich als weisse Krystallmasse erstarrende charakteristische Tetrabromid nachgewiesen. Dieses Bromid zeigte jedoch den Schmelzpunkt bei 52° , während er früheren Angaben zufolge bei 39° liegen sollte *). Ich habe zum Vergleiche reines Diallyl auf bekanntem Wege dargestellt, und fand auch hier den Schmelzpunkt des Tetrabromids, wenn man in ätherischer Lösung bromirt und den Aether abdunstet, schon nach einmaligem Umkrystallisiren bei 52° **).

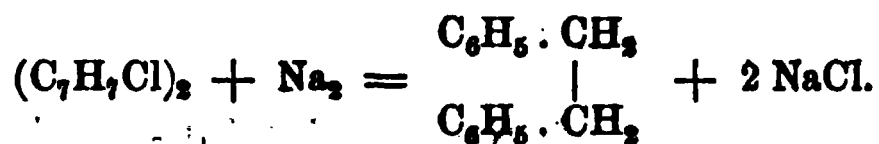
Fraction II., das reine Phenylbutylen enthaltend, wird weiter unten ausführlich zu beschreiben sein.

Fraction III. Das erstarrte Destillat, von anhaftendem Oel durch Abpressen befreit, mit kaltem Alkohol gewaschen und sodann aus heissem Alkohol umkrystallisirt, bildet schneeweisse lange Nadeln, oben lanzettförmig zugespitzt, und schmilzt bei 52° . Es war demnach reines Dibenzyl. Beim

*) Diallyl, Berthelot und Luca, diese Annalen **100**, 361.

) Stelling und R. Fittig, diese Annalen **137, 258.

Abdunsten seiner mit Alkohol überschichteten Lösung in Benzol bildet es Rosetten von centimeterlangen Säulen, deren Stärke an einzelnen Exemplaren bis zu einem halben Centimeter Auswuchs. Folgende Gleichung versinnlicht die Bildung des Dibenzyls :



Die Ausbeute von 16 Grm. Jodallyl und 128 Grm. Benzylchlorid betrug bei einem annähernd quantitativ ausgeführten Versuche :

27 Grm. reines Phenylbutylen,
12 Grm. Diallyl,
48 Grm. rohes Dibenzyl

und ungefähr 20 Grm. nicht mehr durch Destillation zu trennender Producte. Diese letzte Portion wurde dem Rohproducte der nächsten Darstellung wieder zugefügt. Die Ausbeute hatte in diesem Falle 20,5 pC. der theoretischen Menge betragen, ich habe jedoch dieselbe später höher und zu Zeiten bis auf 28 pC. erhalten.

Zunächst muß ich nun zur Beschreibung des Phenylbutylens und der wenigen charakteristischen Derivate desselben übergehen.

I. Phenylbutylen und seine Derivate.

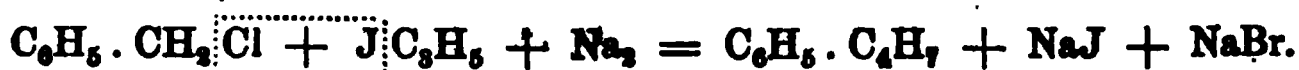
Die zwischen 176 und 178° siedende Fraction war ein farbloses, angenehm aromatisch riechendes Oel. Es ist sehr leicht beweglich und wirkt stark lichtbrechend. Die Analyse ergab Zahlen, die mit der Zusammensetzung des Phenylbutylens gut übereinstimmen :

I. Angewandte Substanz = 0,2762 Grm.; gefunden 0,2265 Grm. H_2O und 0,921 CO_2 .

II. Angewandte Substanz = 0,1500 Grm.; gefunden 0,125 Grm. H_2O und 0,4989 CO_2 .

	Gefunden		Berechnet auf $C_{10}H_{12}$ Phenylbutylen
	I.	II.	
C	90,94	90,70	90,90
H	9,11	9,26	9,09
	100,05	99,96.	

Das Phenylbutylen war also in der That folgender Gleichung gemäß entstanden :



Das specifische Gewicht wurde bei $15,5^\circ$ bestimmt; gefunden specifisches Gewicht = 0,901. Das Moleculargewicht ist das der Formel $C_{10}H_{12}$ entsprechende; es wurden durch zwei Dampfdichtebestimmungen im Hofmann'schen Apparat mit Anilindampf folgende Zahlen erhalten :

	Gefunden		Berechnet auf $C_{10}H_{12}$
	I.	II.	
	182,531	128,15	132.

Der Kohlenwasserstoff charakterisirt sich als ungesättigter durch die Fähigkeit, eintropfendes Brom in gekühlter ätherischer Lösung ohne Entwicklung von Bromwasserstoffsäure unter Zischen zu entfärben. Es läßt sich jedoch das Bromid auf diesem Wege immer nur in sehr kleiner Menge, aber dann auch sehr rein, erhalten. Bei Anwendung größerer Quantitäten ist die Addition von gleichzeitiger Substitution begleitet, und entweichen erhebliche Mengen von Bromwasserstoffsäuredämpfen. Ueber die Darstellung des Bromids im Großen zur weiteren Verarbeitung werde ich weiter unten die bezüglichen Angaben machen.

Mit rauchender Salpetersäure bildet das Phenylbutylen ein gelbes Oel, das nicht zum Krystallisiren zu bringen ist. Es wurde aus der salpetersauren Lösung durch Wasser erst als zähe hellgelbe Masse gefällt, die mit Wasserdämpfen ein schwach gefärbtes Oel übergehen läßt, aus dem in der Analyse constante Zahlwerthe nicht zu erhalten waren. Da dasselbe beim Destilliren für sich unter Zersetzung verkohlte,

also auch auf diesem Wege nicht zu reinigen war, so wurde von einer weiteren Untersuchung desselben Abstand genommen.

Mit concentrirter Schwefelsäure verändert sich das Phenylbutylen in der Kälte nicht wesentlich. Schwache Röthung tritt ein, doch bleibt das Oel ungelöst. Beim Erhitzen schwärzt es sich unter Entwicklung schwefliger Säure.

Ueberhaupt unterscheidet sich das Phenylbutylen von dem Anfangsgliede der Reihe, dem Styrol, durch weit grössere Beständigkeit; so habe ich nie eine ähnliche, durch Polymerisirung hervorgerufene Verharzung, wie die Metastyrolbildung des Styrols am Phenylbutylen beobachtet.

Bromid.

Das durch Eintropfen von Brom in die ätherische Lösung des Kohlenwasserstoffs dargestellte Bromid, mit Wasserdämpfen destillirt, bildet ein farbloses, schweres Oel; es hat einen fruchtähnlichen, süßlichen Geruch. Bei der Analyse ergab es Zahlen, die auf die Zusammensetzung eines Bibromids stimmen.

I. Angewandte Substanz = 0,4445 Grm.; gefunden 0,5785 Grm. AgBr.

II. Angewandte Substanz = 0,3570 Grm.; gefunden 0,4581 Grm. AgBr.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	auf $C_{10}H_{12}Br_2$
Br	54,9	54,6	54,8

Wegen der Schwierigkeit der Darstellung größerer Mengen des Bromids auf diesem Wege wurde für die weitere Verarbeitung ein annähernd reines Bibromid in folgender Weise dargestellt.

Abgewogene Mengen von Brom und Kohlenwasserstoff wurden in zwei flachen Schalen unter eine Glasglocke gestellt und sich selbst überlassen, bis sich die Bromirung durch

Verdunstung des Broms vollzogen hatte. Nach ungefähr 10 bis 12 Stunden ist alles Brom aus der Schale verschwunden, in der es vorher enthalten war, an seiner Stelle findet sich dort eine kleine Menge weißer Krystallnadeln, die dadurch entstanden sind, daß etwas Phenylbutylen in Dampfform in das Brom übergegangen ist und so außer dem addirten Brom noch substituierendes aufgenommen hat. (Daher treten auch bei dieser Reaction immer Bromwasserstoffsäuredämpfe auf.) Die Schale, in welcher sich früher das Phenylbutylen befand, enthält nun das fast reine Bibromid, dem nur etwas unverändertes Phenylbutylen beigemengt ist. Letzteres wird dadurch in Bibromid übergeführt, daß das Oel in Aether gelöst wird und einige Tropfen Brom zugefügt werden, bis deren Farbe nicht mehr sofort verschwindet.

II. Phenylkrotonylen.

Ich habe nun in aller Kürze einiger Versuche Erwähnung zu thun, deren Resultat ein negatives war und die daran scheiterten, daß das Brom, vom Phenylbutylen einmal addirt, schwer als Bromwasserstoff abgespalten oder durch Hydroxyl vertreten werden kann.

Es wurde zunächst versucht, durch Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge einen Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{10}H_{10}$, also einen Körper, der dem Naphtalinhydrür isomer sein mußte, zu erhalten. Jedoch den Arbeiten Glaser's über Darstellung des Phenylacetylen aus dem Bromid des Phenyläthylens entsprechend *) und in Uebereinstimmung mit den Angaben von Limpricht und Schwanert über Darstellung des Tolans aus Toluylenbromid **) fand ich, daß die

*) Diese Annalen 154, 154.

**) Daselbst 145, 391.

vollständige Abspaltung des Broms, die sich in der Fettgruppe mit Leichtigkeit vollzieht, hier unter Umständen auf unerwartete Hindernisse stößt.

Während das Phenylbutylenbromid mit alkoholischem Kali behandelt schon beim Kochen am aufsteigenden Kühler in beträchtlicher Menge Krystalle von Bromkalium abscheidet, ließ sich doch nur ein ganz geringer Theil desselben selbst nach vierundzwanzigstündigem Erhitzen auf 175 bis 180° (in zugeschlossenen Röhren) mit alkoholischem Kali in ein bromfreies Product überführen. Dasselbe wurde, nachdem das Reactionsproduct durch Wasser aus der alkoholischen Lösung ausgefällt und vom Kali und Bromkalium getrennt war, durch Fractionirung von den bromhaltigen Antheilen befreit. In dem bromfreien Producte hatte ich nach Schwanert und Limpricht*) ein Gemisch von regenerirtem Phenylbutylen und dem wasserstoffärmeren gesuchten Kohlenwasserstoff zu erwarten. Wenn es jenen gelang, die gut krystallisirenden Producte zu trennen, so war es mir unmöglich, den wasserstoffärmeren, höher siedenden Kohlenwasserstoff aus wenigen Grammen der gemischten Oele durch Fractionirung in so völlig reinem Zustande zu isoliren, daß ich ihn einer weiteren Untersuchung hätte unterwerfen können. Die Siedepunkte der beiden Körper konnten sich auch nur um wenige Grade unterscheiden, da bei einem so hohen Kohlenstoffgehalt die Differenz von zwei Wasserstoffatomen nicht wesentliche Aenderung darin hervorbringt. Das Gemisch siedete bei 176 bis 200°, die erst übergelassenen Antheile enthielten reines Phenylbutylen, es wurde das zwischen 176 und 178° Uebergelassene analysirt :

*) A. u. O.

	Gefunden		Berechnet auf $C_{10}H_{12}$
	I.	II.	
C	90,54	90,63	90,91
H	9,30	9,27	9,09
	99,84	99,90	100,00.

Die Hauptmenge des Gemisches siedete zwischen 180 und 190°. Von 190 bis 200° gingen nur noch wenige am Gefäßboden überhitzte Tropfen über. In dem zwischen 185 und 190° Siedenden wurde demnach der wasserstoffärmere Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{10}$ gesucht. Es scheint jedoch aus der Analyse hervorzugehen, daß demselben noch etwas Phenylbutylen beigemengt ist.

Angewandte Substanz = 0,205 Grm.; gefunden 0,6907 Grm. CO_2 und 0,15129 H_2O .

	Berechnet auf $C_{10}H_{10}$	Gefunden
C	92,3	91,9
H	7,7	8,2
	100,0	100,1.

Auf salpetersaures Silber übt der Kohlenwasserstoff keine Reaction durch Ausscheidung einer Silberverbindung, wie sie bei den anderen Gliedern der Acetylenreihe bekannt sind. Nicht durch Phenyl substituirtes Crotonylen giebt, wie Bauer gezeigt hat, noch diese Reaction. Die Eigenthümlichkeit erlischt jedoch bekanntlich *) schon bei den höheren Gliedern und es könnte daher wohl sein, daß der Eintritt des Benzolrestes hier die Reactionsunfähigkeit veranlaßt, die er beim Eintritt in das Acetylen **) noch nicht bedingt. Andererseits wird weiter unten gezeigt werden, daß vielleicht der Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{10}$ die für Bildung der Silberverbindung geeignete Gruppe $\equiv CH$ gar nicht enthält ***).

*) Liebermann, diese Annalen 185, 266.

**) Glaser, a. a. O. (Phenylacetylsilber).

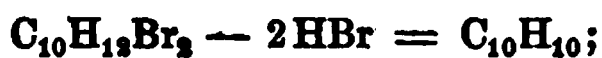
***) Diese Arbeit V.

III. *Synthese des Naphtalins.*

Ein anderer Versuch, der die Untersuchung des Verhaltens des Phenylbutylenbromids gegenüber der Einwirkung bromwasserstoffsäureentziehender Mittel bei gleichzeitig eintretender Condensation zum Zwecke hatte, war von günstigerem Erfolge begleitet. Es lag nämlich die Vermuthung nahe, daß der als Zwischenproduct entstehende, dem Naphtalinhydrür isomere Kohlenwasserstoff (Phenylcrotonylen) sich wie jenes den wasserstoffabspaltenden Mitteln gegenüber verhalten würde. Es durfte demnach die Bildung von Naphtalin durch eine entsprechende Abspaltung von 2 Moleculen Bromwasserstoffsäure und einem Molecul Wasserstoff erwartet werden. Folgende Gleichung möge diese Reaction ver sinnlichen :



Der Verlauf dieses Processes läßt sich in zwei Stadien zerlegen, in deren erstem die Abspaltung von 2 Moleculen Bromwasserstoff stattgefunden hätte unter Bildung des mit Kalialkoholat nicht rein erhaltenen Phenylcrotonylens. Dieses letztere würde dann unter weiterer Abgabe von 2 Atomen Wasserstoff in Naphtalin übergegangen sein :



In der That vollzog sich diese Reaction glatt und vollständig. Der Versuch wurde in folgender Weise ausgeführt.

Es wurde ein 4 bis 5 Decimeter langes Rohr mit dem Bromid in der Weise beschickt, daß zunächst eine 2 Centimeter lange Schicht von gebranntem Marmor, sodann 1 Grm. des Bromids und dann wieder eine ungefähr 2 Decimeter lange Schicht gebrannten Marmors eingefüllt wurden. Das Rohr legt man dann so in den Verbrennungsofen, daß die vordere leere Hälfte herausragt und durch ein Blech vor Erwärmung geschützt werden kann. Es wird nun zunächst die

vordere Hälfte der Marmorschicht erhitzt; Glühhitze ist nicht unbedingt erforderlich, und sodann schreitet man wie bei den Chlorbestimmungen mit dem Erhitzen der Substanz fort. Sofort beim Erhitzen derselben sublimiren schwach fluorescirende Blättchen in den vorderen Theil des Rohres, nachher folgt ein hellgelbes, krystallinisch erstarrendes Destillat, Verkohlungs tritt bei gut geleitetem Erhitzen der Substanz nicht ein. Eine vor der Oeffnung des Rohres brennende Bunsen'sche Gasflamme zeigte vom Beginn bis zur Beendigung des Versuches die ins Rohr zurückschlagende bläuliche, nicht leuchtende Wassertsoffflamme, während Spuren von kohlenstoffhaltigen Zersetzungsproducten sich durch die gelbe leuchtende Flamme zu erkennen gegeben hätten. Um diese Gelbfärbung durch Naphtalinverflüchtigung zu vermeiden, muß der vordere leere Theil des Rohres die angegebene Länge besitzen und während des Versuches kalt gehalten werden.

Das Destillat wurde am charakteristischen Geruch sofort als Naphtalin erkannt. Der Schmelzpunkt des Rohproductes lag bei 77 bis 78°, nach der Reinigung durch einmalige Sublimation bei 79°, während er für reines Naphtalin nach den genauesten Bestimmungen bei 79,2° beobachtet war. Die Analyse des sublimirten Productes ergab folgende mit den für Naphtalin berechneten gut übereinstimmende Zahlwerthe :

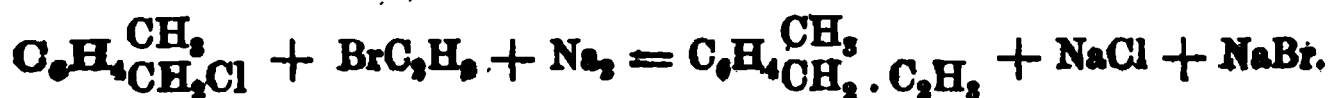
- I. Angewandte Substanz = 0,189 Grm.; gefunden 0,646 Grm. CO₂ und 0,112 H₂O.
 II. Angewandte Substanz = 0,175 Grm.; gefunden 0,6002 Grm. CO₂ und 0,1011 H₂O.

	Gefunden		Berechnet auf C ₁₀ H ₈
	I	II.	
H	6,59	6,42	6,25
C	93,23	93,54	93,75

Zum Ueberflusse wurde noch die Pikrinsäureverbindung des Kohlenwasserstoffs dargestellt, die der des Naphtalins völlig glich.

Diese Bildungsweise des Naphtalins ist darum von besonderem Interesse, weil das Phenylbutylen selbst synthetisch dargestellt worden ist und sich dieser Kohlenwasserstoff in den um 4 Wasserstoffatome ärmeren überführen liefs.

Gleichzeitig erscheint es dadurch möglich, ein isomeres Naphtalin aus dem um 4 Wasserstoffatome reicheren Kohlenwasserstoffe zu erhalten, der dem Phenylbutylen isomer und als Allyltoluol zu bezeichnen wäre. Letzteres liefse sich aus dem Xylylchlorid und Bromäthylen folgender Gleichung gemäß erhalten :



Ueber den Vorgang, welcher der soeben beschriebenen Naphtalinbildung zu Grunde liegt, können wir erst dann *) ein eingehenderes Urtheil abgeben, wenn die Constitution des Phenylbutylens einer kurzen Besprechung unterworfen ist.

IV. Constitution des Phenylbutylens und Erklärung der Naphtalinbildung.

Theoretisch lassen sich bekanntlich folgende vier isomere Butylene denken :

- I. $\text{CH}_2\text{--CH=CH--CH}_2$.
- II. $\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--CH=CH}_2$.
- III. $\text{CH}_3\text{--C--CH}_2\text{--CH}_2$
 $\quad\quad\quad\parallel$
- IV. $\text{CH}_3\text{--CH}_2$
 $\quad\quad\quad\mid\quad\mid$
 $\quad\quad\text{CH}_3\text{--CH}_3$

Von diesen vier Fällen können jedoch die beiden letzten hier aus der Betrachtung ausgeschlossen bleiben, da der Kohlenwasserstoff IV. nicht mehr ungesättigt sein würde, also keine Additionsproducte liefern könnte; Fall III. aber wird gewissermaßen nur dann als Ausweg der Erklärung gelten

*) Diese Arbeit IV.

dürfen, wenn man mit der Annahme doppelter Bindungen der Kohlenstoffe auf Widersprüche geräth und daher nothgedrungen zu der Annahme freier Affinitäten an einem Kohlenstoffe seine Zuflucht nehmen muß. In diesem Falle könnten wir mit der Zugrundelegung der beiden Butylene I. und II. sämtliche beobachtete Thatsachen erklären:

Bekanntlich sind zwei isomere Butylene von Würtz *) synthetisch dargestellt. Das eine, durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Allyljodid und Methylchlorid erhaltene, unterschied sich von dem aus Bromäthylen und Aethyljodid dargestellten wesentlich. Mit dem Butylen der ersten Darstellungsmethode wird das Phenylbutylen gleiche Constitution haben müssen, da es in genau derselben Weise wie jenes dargestellt wurde, mit der einzigen Abänderung, daß das Methylchlorid hier durch ein phenylirtes Methylchlorid ersetzt ist (denn als ein solches können wir das Benzylchlorid auffassen). Wenn wir daher wissen, welche der beiden Formeln I. und II. dem Methylallyl und welche dem Aethenyläthyl zukommt, so ist die Frage über die Constitution des Phenylbutylens erledigt. Dem Bromäthylen müssen wir die Formel $\text{CH}_2=\text{CHBr}$ zuschreiben, und es würde daher, falls bei der Synthese keine Umlagerung eintritt, das daraus entstehende Butylen nach Formel II constituirt sein. Nach der gewöhnlichen Annahme für die Constitution des Jodallyls $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{J}$ würde aber auch dem Methylallyl dieselbe Formel zukommen, wenn bei der Vertretung des Jods durch Methyl die Anordnung sich nicht änderte. Es wäre nun dieser Widerspruch dadurch leicht zu beseitigen, daß

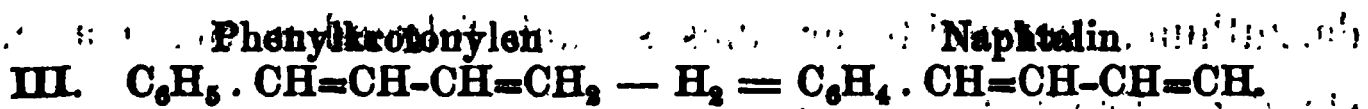
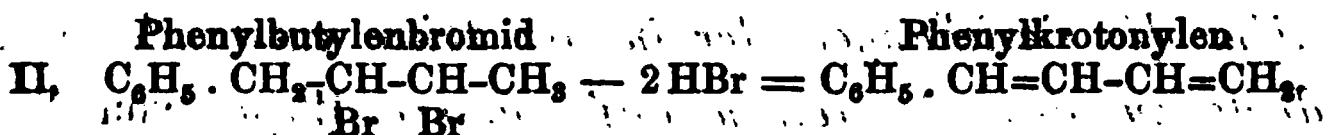
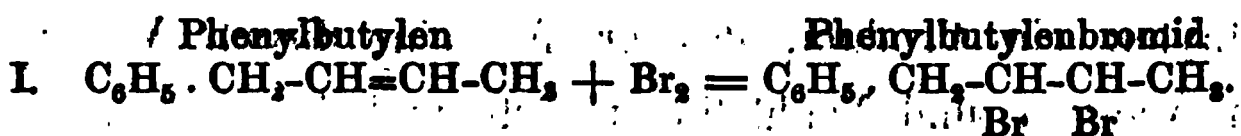
*) Würtz (Synthese des Butylens aus Methylchlorid und Allyljodid), diese Annalen **144**, 234; Compt. rend. **64**, 1090; diese Annalen **153**, 21; Compt. rend. **68**, 844 (Synthese des Butylens aus Aethyljodid und Bromvinyl).

man folgende Constitutionsformel für das Allyljodid// aufstellte : $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{J}$.

Die Unhaltbarkeit dieser Annahme ist jedoch durch die Oxydationsversuche des Jodallyls von Kekulé und Rinne*) nachgewiesen. Man ist daher gezwungen, die Isomerie durch eine Umlagerung des Aethenyl- oder des Allylrestes bei der Synthese des entsprechenden Butylens zu erklären. Es sprechen nun zwei Gründe dafür, daß diese Umlagerung beim Allylreste anzunehmen ist. Zunächst ist hier eine derartige Erscheinung nicht befremdend, da sie genau in derselben Weise bei der Darstellung des Allylcyanids **) aus dem Allyljodid beobachtet wird, und sodann spricht positiv für diese Annahme der Umstand, daß das Phenylbutylenbromid bei der Oxydation eine Phenylbrompropionsäure ***) liefert; eine Thatsache, die wie nachher gezeigt werden wird nur aus dem Phenylbutylen, das der Formel I entspricht, gebildet werden könnte. Wir müssen daher den Verlauf der Synthese mit einer durch folgende Gleichung versinnlichten Umlagerung erklären :



Wenn diese Annahme gestattet ist, so erklärt sich mit Zugrundelegung der so gewonnenen Constitutionsformel des Phenylbutylens die Naphtalinbildung folgendermaßen :



*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 6, 386.

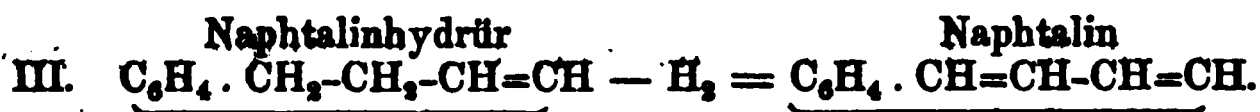
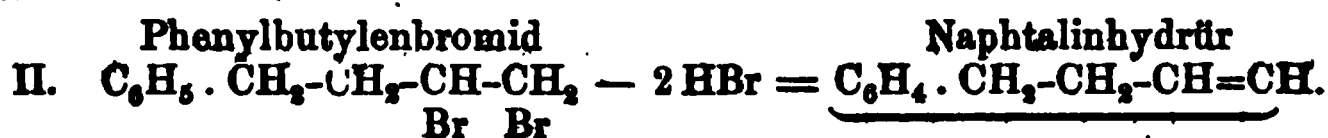
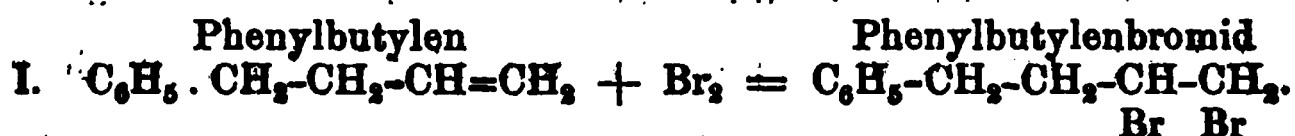
**) Dasselbat

***) Diese Arbeit V.

Will man jedoch der Bildung von Phenylbrompropionsäure halber (wegen des wenig glatten Verlaufes der Reaction) die Umlagerung bei der Synthese des Phenylbutylens noch nicht annehmen, so kann man die Naphtalinbildung auch von dem Phenylbutylen der Constitution :



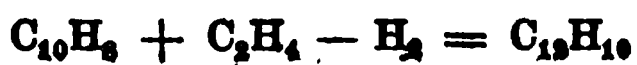
in folgender Weise erklären :



Im weiteren Verlaufe dieser Arbeit werde ich mich jedoch immer an die zuerst entwickelte Anschauungsweise halten, die mir die richtige zu sein scheint.

Eine Reaction, welche von Berthelot ausgeführt wurde, hätte viele Aehnlichkeit mit der Bildung des Naphtalins aus dem Phenylcrotonylen, wenn wir dieses Zwischenproduct als wirklich auftretend annehmen dürfen.

Derselbe erhielt durch Abspaltung von 2 Atomen Wasserstoff aus einem erhitzten Gemisch von Naphtalindämpfen mit Aethylen ein Product, das er für eine directe Vereinigung von Acetylen und Naphtalin erklärte und Acenaphten nannte. „Um die Beziehungen der in der Hitze entstandenen Producte zu den Reactionen auf nassem Wege“ von Neuem darzuthun, versuchte er, dieses nach folgendem Schema entstandene Product :



auf dem Wege der üblichen Reactionen (auf nassem Wege) darzustellen.

Er behandelte *) Aethylnaphtalin mit Brom in der Weise, daß 1 Atom Brom in die Methylgruppe desselben eintrat, und erhielt beim Behandeln dieses Bromäthylaphtalins mit alcoholischem Kali dasselbe Acenaphten (allerdings in geringer Menge). Die Beziehungen der Acenaphtenbildung in beiden Fällen zur Entstehung des Naphtalins tritt deutlich hervor, seit durch die Arbeit von van Dorp und Behr **) nachgewiesen wurde, daß das Acenaphten beide Kohlenstoffe des Aethyls direct mit dem Naphtalinkerne verbunden enthält.

Dieselben unterwarfen nämlich das aus Steinkohlentheer durch fractionirte Destillation gewonnene Acenaphten der Oxydation mit Kaliumbichromat, und erhielten so eine Bicarbonsäure des Naphtalins, die sich durch leichte Anhydridbildung als eine der Phtalsäure des Benzols entsprechende Säure des Naphtalins kennzeichnet. Demnach sind die beiden Kohlenstoffatome der Gruppe des Acenaphtens, welche Berthelot als angelagertes Acetylen auffaßt, mit je einer Affinität am Naphtalin gebunden. Das Bromäthylaphtalin hatte jedoch nur ein Kohlenstoffatom am Naphtalin hängend und die Acenaphtenbildung aus demselben verläuft daher genau in derselben Weise, wie die Bildung des Naphtalins aus dem Additionsproducte des Phenylbutylens.

V. Oxydation.

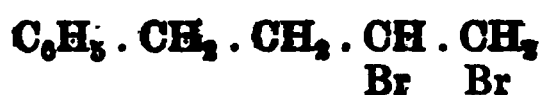
So interessant es auch erscheinen mochte, durch gemäfsigte Oxydation aus dem Phenylbutylen bestimmt charakterisirte Producte zu erhalten, so sah ich mich doch nach vielen vergeblichen Bemühungen ***) veranlaßt, diese Ver-

*) Diese Annalen 166, 135.

**) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 6, 60.

***) B. Aronheim, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 5, 180.

suche aufzugeben. Ich durfte schliesslich nur noch hoffen, reine Benzoësäure daraus zu erhalten, und hierdurch wäre die Untersuchung in keiner Weise gefördert. Ich beschloß daher, das Phenylbutylenbromid statt des ungesättigten Kohlenwasserstoffes der Oxydation zu unterwerfen und wurde dabei von der Hoffnung geleitet, das Brom würde gleichzeitig dem Kohlenwasserstoff durch die Ueberführung der ungesättigten Verbindung in den gesättigten Zustand grössere Haltbarkeit verleihen und dabei die Stelle bezeichnen, die früher zur doppelten Bindung der Kohlenstoffe gedient hatte. Wäre es mir gelungen, eine Phenylbibrombuttersäure zu erhalten, so wäre dadurch bewiesen, daß die doppelte Bindung im Innern der Seitenkette des Phenylbutylens stattgefunden hätte, und daß dieselbe daher durch eine Methylgruppe abgeschlossen wäre. Dasselbe liesse sich folgern, wenn diese Phenylbibrombuttersäure durch weitere Oxydation eine Phenylmonobrompropionsäure lieferte, welche letztere nie aus dem Phenylbutylenbromid folgender Constitution hätte entstehen können :



In der That erhielt ich nun einmal in einem Vorversuche ein halbes Gramm der gereinigten Phenylmonobrompropionsäure. Da ich jedoch die zu ihrer Bildung angewandte Temperatur nicht beobachtet hatte, so gelang es mir bei Wiederholung des Versuches in grösserem Mafsstabe bislang noch nicht, diese Oxydationsstufe wieder inne zu halten. In dem Vorversuche waren 14 Grm. des Bromids mit Wasser übergossen, und unter gelindem Erwärmen am aufsteigenden Kühler wurde immer so viel abgeblasener rauchender Salpetersäure zugefügt, daß der Kühler nur geringe Mengen Untersalpetersäure entweichen läßt. Aufkochen ist auf jeden Fall zu vermeiden. Nach Verlauf von je zwei Stunden wurde

die Oxydationsflüssigkeit vom Oel abgegossen und durch neue ersetzt. Aus der abgegossenen Lösung setzen sich beim Erkalten dichte weisse Flocken ab, die nach dem Waschen mit kaltem Wasser, in dem sie kaum löslich sind, und UmkrySTALLISIREN aus heissem weisse perlmutterglänzende Blättchen bilden, die keine Spur von Stickstoff mehr enthalten. Es wurde das Oel in dieser Weise durch Oxydation erschöpft, bis die abgegossene Lösung beim Erkalten Nichts mehr abschied. Der Rückstand ist ein zähes bromhaltiges Nitroproduct, das nicht weiter untersucht wurde. Es hat den ausgeprägten Geruch nach Nitrobenzol. Die auf diesem Wege dargestellte und gereinigte Säure hat mit der von Glaser auf anderem Wege erhaltenen Phenylmonobrompropionsäure ausser der Zusammensetzung folgende Eigenschaften gemein: Sie hat wie diese den Schmelzpunkt bei 140° (ungefähr), bräunt und zersetzt sich bei dieser Temperatur und hat das Ansehen der von Glaser beschriebenen. Salze konnte ich nicht daraus darstellen.

Verbrennung:

Angewandte Substanz = 0,2065 Grm.; gefunden 0,868 Grm. Kohlensäure und 0,0747 Wasser.

Brombestimmung:

Angewandte Substanz = 0,2855 Grm.; gefunden 0,1915 Grm. Bromsilber.

	Gefunden	Berechnet auf $C_9H_9BrO_2$
C	46,94	47,16
Br	34,88	34,98
H	4,06	3,98

Der mir noch übrig gebliebene Rest des Phenylbutylenbromids (50 Grm.) wurde in derselben Weise oxydirt. Doch, wie oben bereits angegeben, war durch unbeabsichtigte Aenderung der Temperatur der Verlauf ein anderer. Ich erhielt einige Gramm einer Säure, die sich schon durch ihr Aussehen von jener unterschied. Das Rohproduct war bereits

fast bromfrei, zeigte den Schmelzpunkt bei 116 bis 117° und konnte nach einmaligem Sublimiren als reine Benzoëssäure vom Schmelzpunkt 119° identificirt werden, während Phenylbrompropionsäure bei der Sublimation reine Zimmtsäure geliefert hätte. Es geht aus diesem Versuche hervor, daß die eingeschlagene Methode der gemäßigten Oxydation, die mir einmal geglückt ist, nur unter Einhaltung sehr enger Grenzen zu Resultaten führt.

Schließlich bemerke ich, daß ich wegen veränderter Lebensstellung diese Arbeit nicht fortsetzen kann, und spreche Herrn Prof. Liebermann, in dessen Laboratorium ich diese Untersuchung ausführte, hiermit für seine freundliche Unterstützung meinen wärmsten Dank aus.

Berlin 1873, organisches Laboratorium der Gewerbe-academie.

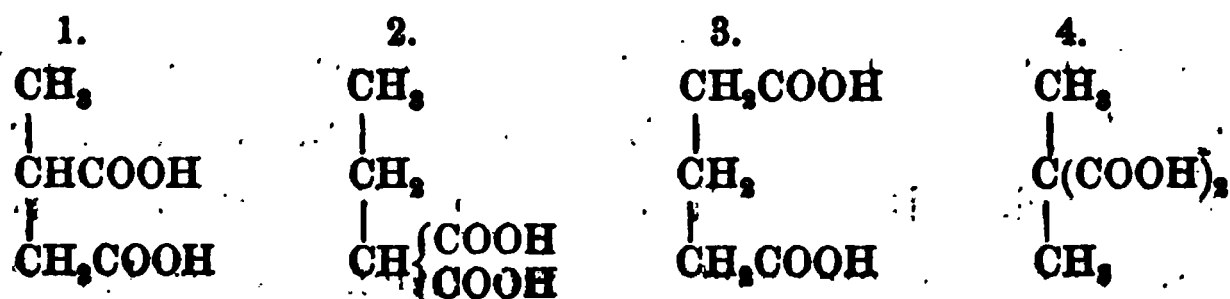
Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium zu Kasan, mitgetheilt von Alexander Saytzeff.

(Aus den Berichten der vierten Versammlung russischer Naturforscher in Kasan.)

(Eingelaufen den 27. December 1873.)

1. Ueber eine isomere Pyroweinsäure : „Aethylmalonsäure“; von A. Tupoleff.

Der chemischen Structurtheorie gemäß sind für die Säure mit der empirischen Formel $C_5H_8O_4$ folgende vier isomere Modificationen denkbar :



Die erste Modification wurde schon lange auf verschiedene Weisen erhalten, die zweite aber entsteht nach den Untersuchungen von Wislicenus*) mit der ersten zusammen bei der Einwirkung von Kaliumhydroxyd auf Cyanbuttersäureäther.

Von einigen theoretischen Betrachtungen ausgehend erwartete ich, daß bei der Einwirkung von Brom auf die Buttersäure derjenige Wasserstoff substituirt werden wird, welcher dem mit der Carboxylgruppe verbundenen Kohlenstoffatome angehört und folglich bei der Einwirkung von Kaliumhydroxyd

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 8, 720.

auf die aus dieser Brombuttersäure sich bildenden Cyanbuttersäure nur die zweite isomere Modification der Säure $C_3H_5O_4$ entstehen müsse. Nach den Untersuchungen von Wislicenus aber bilden sich, wie oben angeführt, in letzterem Fall beide isomere Säuren, woraus man bis zu einem gewissen Grade schliessen könnte, dass bei der directen Einwirkung des Broms auf die Buttersäure zwei isomere Brombuttersäuren entstehen.

Oben Erwähntes im Auge behaltend stellten wir mit Prof. Morkownikoff Untersuchungen an in der Absicht, die Arbeit von Wislicenus zu prüfen, so, wie auch die von ihm erhaltene syrupartige, für Aethylmalonsäure angenommene Säure näher zu untersuchen. Die Arbeit wurde in der von Heinrich Byk*) bei der Darstellung der Isobernsteinsäure befolgten Weise ausgeführt.

Ein Molecul Brombuttersäureäther wurde mit einer wässrigen Lösung von 4 Moleculen Cyankalium auf dem Wasserbade erwärmt. Die Erwärmung geschah in einem Kolben mit einem rückwärts laufenden Kühler und wurde so lange fortgesetzt, bis der Geruch nach Brombuttersäureäther verschwand. Die erhaltene braune Flüssigkeit wurde mit Schwefelsäure neutralisirt, bis zur Trockne eingedampft, dann mit Schwefelsäure stark angesäuert und mit Aether ausgezogen. Nach dem Abdestilliren des Aethers blieb eine rothbraune Flüssigkeit zurück, welche sich beim Stehen im Exsiccator in einen Syrup verwandelte. Dieser letztere wurde im Wasser gelöst und mit Kaliumhydroxyd in einem Kolben am rückwärts laufenden Kühler so lange erwärmt, bis das Entweichen des Ammoniaks aufgehört hatte. Die das Kaliumsalz der gebildeten Säure enthaltende Flüssigkeit wurde mit Schwefelsäure versetzt und mit Aether ausgezogen. Nach dem Entfernen des Aethers blieb die in Lösung gegangene

*) Journal für praktische Chemie 100, 19.

Säure als Flüssigkeit zurück, welche sich beim Stehen im Exsiccator in eine krystallinische, nur Spuren von Flüssigkeit enthaltende Masse verwandelte. Die Krystalle wurden zwischen Papier abgepresst und mit Thierkohle entfärbt.

Der Schmelzpunkt der auf diese Weise erhaltenen Krystalle lag bei 105° . Die Säure zersetzte sich beim raschen Erwärmen zu Kohlendioxyd und Buttersäure. Das Calciumsalz der erhaltenen Säure befaß die merkwürdige Eigenschaft, in heißem Wasser schwerer als in kaltem löslich zu sein; bei der Erwärmung der Lösung schied es sich in dicken prismatischen Krystallen aus. Das Gewicht der letzteren nahm bei der Erwärmung auf 120° fast gar nicht ab. Die Analyse dieses Salzes ergab folgende Resultate:

0,5005 Grm. des Salzes gaben 0,2675 Grm. CaCO_3 , was 21,37 pC. Ca entspricht; der Theorie nach müßte das Salz, wenn es krystallwasserfrei wäre, 23,53 pC. Ca enthalten. Hieraus kann man schließen, daß das Calciumsalz ein Molecul Krystallwasser enthält, welches es dem Calciumisosuccinat analog beim Erwärmen sehr schwer verliert. Der Theorie nach müßte ein Salz von der Formel $\{\text{C}_5\text{H}_5\text{CaO}_4 + \text{H}_2\text{O}\}$ 21,27 pC. Ca enthalten.

Das durch Einwirkung von Natroncarbonat dargestellte Natronsalz stellte eine syrupartige unkrySTALLINISCHE Masse dar.

Das Vermögen der Säure, beim Erwärmen sich in Buttersäure und Kohlendioxyd zu zersetzen, der Schmelzpunkt der Säure sowie die Eigenschaften ihrer Salze gaben uns das Recht zu schließen, daß die von uns erhaltene krystallinische Säure ein Isomeres der Pyroweinsäure ist, aber nicht mit ihr identisch, wie Wislicenus glaubte *). Die erhaltenen Resultate wurden im Journal der russischen chemischen Gesellschaft in der Form einer vorläufigen Mittheilung veröffentlicht.

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 2, 721.

Das unbedeutende Quantum der von uns damals dargestellten Säure erlaubte uns nicht, die Arbeit fortzusetzen; ich mußte mich deshalb mit der Darstellung einer neuen Portion beschäftigen. Als die Aethylmalonsäure zum zweiten Mal dargestellt wurde, erschien in der Literatur eine Arbeit von Wislicenus und Urech *): „Ueber die Aethylmalonsäure“, aus welcher zu sehen ist, daß die letztgenannten Forscher die früher von Wislicenus für Pyroweinsäure gehaltene Säure als ein Isomeres der letzteren, nämlich als Aethylmalonsäure betrachten. Weiter ist aus derselben Arbeit zu sehen, daß Wislicenus und Urech die syrupartige Masse, welche mit der krystallinischen Säure zusammen erhalten wird und früher von Wislicenus für eine der Pyroweinsäure isomere Säure angesehen wurde, für Oxybuttersäure halten. Im Hinblick auf die eben erwähnte Arbeit von Wislicenus und Urech mußte ich mich auf die Untersuchung nur solcher Salze beschränken, welche von den eben genannten Forschern nicht dargestellt wurden. Wenn auch meine Untersuchungen in dieser Richtung wegen der Unreinheit der in Anwendung gekommenen Salze nicht zu den gewünschten Resultaten geführt haben, so habe ich dennoch bei meinen Untersuchungen solche Beobachtungen gemacht, welche in der Arbeit von Wislicenus und Urech nicht angegeben sind.

Die zur Darstellung der Salze gebrauchte Säure wurde zum Zweck der Reinigung entfärbt, in Blei- und Kupfersalze übergeführt, letztere durch Schwefelwasserstoff zersetzt und umkrystallisirt.

Das Barytsalz wurde durch Erwärmen der Aethylmalonsäure mit Baryumcarbonat erhalten. Es löste sich leicht in Wasser und krystallisirte in der Form von kleinen pris-

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 4, 329.

matischen Krystallen ohne Krystallwasser. Die Analysen des bei 100° getrockneten Salzes ergaben folgende Resultate :

1. 0,6615 Grm. des Salzes gaben 0,554 SO_4Ba .
2. 0,3745 Grm. des durch Waschen mit Alkohol gereinigten Salzes gaben 0,317 SO_4Ba .
3. 0,337 Grm. des beim Umkrystallisiren aus Wasser zuerst ausgeschiedenen Salzes gaben 0,285 SO_4Ba .
4. 0,2 Grm. des beim Umkrystallisiren aus Wasser zuletzt ausgeschiedenen Salzes gaben 0,169 SO_4Ba .

In Procenten :

	Gefunden				Berechnet nach der Formel $\text{C}_5\text{H}_6\text{BaO}_4$
	1.	2.	3.	4.	
Ba	49,24	49,77	49,72	49,68	51,31.

Das Silbersalz wurde durch Versetzen des Ammoniaksalzes mit Silbernitrat dargestellt, wobei es als weißer, sehr schwer löslicher Niederschlag erschien. Die Analysen dieses Salzes ergaben folgende Resultate :

1. 0,2925 Grm. des Salzes gaben 0,1985 Silber, was 67,86 pC. Ag entspricht.
2. 0,1435 Grm. des Salzes gaben 0,0975 Silber, was 67,95 pC. Ag entspricht.

Der Theorie nach müßte eine Verbindung mit der Formel $\text{C}_5\text{H}_6\text{Ag}_2\text{O}_4$ 62,42 pC. Ag enthalten.

Aus den angeführten Analysen des Baryt- und Silbersalzes ist zu sehen, daß dieselben unrein waren. Diese Unreinheit hängt von irgend welchem Bromproducte ab, wovon ich mich überzeugte, indem ich den beim Glühen des Silbersalzes sich bildenden Rückstand in Salpetersäure auflöste, wobei ein Theil desselben unaufgelöst blieb; letzterer erwies sich als Bromsilber.

Auf Grund der eben angeführten Untersuchung also wird klar, daß die krystallinische, nach der von Wislicenus und Urech angegebenen Methode gereinigte Säure noch keine ganz reine Substanz vorstellt. Von den Bromproducten gelang es mir die Säure nur folgendermaßen zu befreien. Die

farblose krystallinische Säure, welche durch Zersetzung des Kupfersalzes durch Schwefelwasserstoff erhalten wurde, wurde in Wasser gelöst, die Lösung auf dem Wasserbade eingedampft, wobei sich die Säure etwas rothbraun färbte, und das Erwärmen auf dem Wasserbade so lange fortgesetzt, bis sich die Säure wieder entfärbte. Es muß bemerkt werden, daß bei einem solchen Erwärmen ein Theil der Säure ohne Zersetzung sublimirt. Aus der auf diese Weise gereinigten Säure wurde ein Silbersalz dargestellt, dessen Analyse folgende Resultate ergab :

0,15 Grm. des Salzes gaben 0,0935 Silber, was 62,33 pC. Ag entspricht; der Theorie nach müßte 62,42 pC. Ag erhalten werden.

Ich werde noch des Kupfersalzes erwähnen, welches sich von dem von Wislicenus und Urech erhaltenen dadurch unterscheidet, daß es schwerer in Wasser löslich ist, in Krystallen des mono- oder triklinoëdrischen Systems erscheint und eine etwas verschiedene Farbe besitzt. Es wird als Niederschlag erhalten beim Kochen der Lösung des Kupfersalzes, welches bei der Einwirkung von Kupfercarbonat auf eine Lösung von Aethylmalonsäure erhalten wird. Zum Bedauern konnte ich die Analyse dieses Salzes nicht ausführen, da letzteres unglücklicher Weise verloren ging und kein Material zur Darstellung einer neuen Portion vorhanden war.

2. Ueber den Aether der Monobrombuttersäure; von Denselben.

Da ich eine ziemlich große Quantität des Monobrombuttersäureäthers zur Verfügung hatte, unternahm ich dessen Siedetemperaturbestimmung. Diese Untersuchung war um so

wünschenswerther, als in der Literatur in dieser Hinsicht widersprechende Angaben existiren.

Der Monobrombuttersäureäther wurde in der gewöhnlichen Art aus der Brombuttersäure dargestellt; letztere wurde ihrerseits aus der normalen Buttersäure folgendermaßen erhalten. Auf 1 Mol. Buttersäure wurde $1\frac{1}{4}$ Mol. Brom genommen. Ein Ueberschuss von Brom ist deshalb nöthig, weil ein Theil des letzteren zur Bildung der Dibrombuttersäure verwendet wird, welche Verbindung immer mit der Monobrombuttersäure zusammen entsteht. Es muss bemerkt werden, dass das Quantum der sich bildenden Dibrombuttersäure bei derselben Quantität von Brom nicht nur von der Temperatur abhängt, wie Schneider *) behauptet, sondern auch von der Dauer der Erwärmung. Wird die Reaction so weit geleitet, bis der Inhalt des Rohres eine Rothweinfarbe annimmt, so bildet sich sehr wenig Dibrombuttersäure; wird aber das Erwärmen fortgesetzt, bis der Inhalt gelb gefärbt wird, so entsteht ziemlich viel Dibrombuttersäure. Die Reaction muss deshalb angehalten werden, sobald der Inhalt der Röhre eine Rothweinfarbe annimmt. Erwärmt wurde bei einer Temperatur zwischen 140 und 150°.

Nachdem der Monobrombuttersäureäther dargestellt worden, wurde er der fractionirten Destillation unterworfen. Es wurde eine ganze Reihe von Analysen verschiedener, zwischen 173 und 176° gesammelter Portionen ausgeführt, auf Grund deren ich den Siedepunkt als bei 174° (mit Correction 178°) liegend zu bestimmen glaubte. Jedoch zwang mich die von Carl Hell **) publicirte Arbeit, in welcher angegeben ist, dass der Monobrombuttersäureäther (bei einem Barometerstande von

*) Jahresbericht für Chemie u. s. w. für 1861, 456.

**) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 6, 29.

748 MM.) bei 171 bis 172° siedet, noch einige Analysen des Aethers mit einer niedrigen Siedetemperatur auszuführen.

In Nachstehendem führe ich die procentischen Quantitäten an, welche ermittelt wurden bei den Analysen des bei verschiedenen Temperaturen gesammelten Aethers.

	171 bis 172° (mit Correction 175°)			172 bis 173° (mit Correction 176°)	
	1.	2.		1.	2.
Br	40,87	41,27		41,8	41,55
	173 bis 174° (mit Correction 177°)			175 bis 176° (mit Correction 179°)	
Br	41,49			41,56	
	174 bis 175° (mit Correction 178°)				
	1.	2.	3.	4.	
Br	41,35	41,43	40,95	—	
C	—	—	—	37,17	
H	—	—	—	5,64.	

Der Theorie nach müßte im Monobrombuttersäureäther 36,92 pC. C, 5,64 pC. H und 41,02 pC. Br enthalten sein.

Aus allen angeführten Daten ist zu sehen, daß der Unterschied zwischen den gefundenen und berechneten Zahlen des Monobrombuttersäureäthers mit verschiedener Siedetemperatur sehr gering ist, so daß der Siedepunkt des Aethers auf Grund der angeführten Analysen schwer zu bestimmen ist. Diese Schwierigkeit vergrößert sich noch durch die Eigenschaft des Aethers, bei der Destillation sich ein wenig zu zersetzen, so daß der bei einer bestimmten Temperatur gesammelte Aether bei der nächsten Destillation einen viel niedrigeren Siedepunkt zeigt. Ich bemerkte beim Destilliren einer bedeutenden Quantität des Aethers, daß der größte Theil bei 174° (mit Correction 178°) überging; ich glaube deshalb, daß diese Temperatur für die Siedetemperatur des Monobrombuttersäureäthers gehalten werden kann.

3. Ueber einige Schwefelderivate der primären Butylalkohole;

von *N. Grabowsky* und *Alexander Saytzeff*;

Ein eingehendes Studium der isomeren Verbindungen stellt unstreitig den einzig möglichen Weg dar zur Ableitung der Gesetzmäßigkeiten hinsichtlich des Einflusses der verschiedenen Structur der Körper auf den Gang ihrer Metamorphosen und auf die Aenderung ihrer physikalischen Eigenschaften. Die Wichtigkeit dieses Satzes für die Ausbildung der theoretischen Chemie erkennend, stellten wir uns als Aufgabe, eine möglichst große Zahl der Schwefelderivate isomerer Butylalkohole einem vergleichenden Studium zu unterwerfen. Wenn auch die bis jetzt erhaltenen Resultate die gestellte Aufgabe lange nicht lösen, entschlossen wir uns dennoch, dieselben der Oeffentlichkeit zu übergeben, uns das Recht der weiteren Forschung in der angegebenen Richtung vorbehaltend. Wir betrachten vorliegende Arbeit als den ersten Theil der von uns in Angriff genommenen Untersuchungen.

A. Schwefelderivate des normalen Butylalkohols.

Das normale Butylmercaptan wurde durch Einwirkung einer alkoholischen Lösung des Kaliumhydrosulfids auf das zwischen 127 und 132° siedende Jodür des normalen Butylalkohols erhalten. Nach einer vierstündigen Erwärmung dieser Mischung in einem Kolben am Rückflusskühler wurde der Inhalt des Kolbens mit Wasser verdünnt und so lange der Destillation unterworfen, bis sich die in die Vorlage übergehenden Tropfen nach dem Zusatze von Wasser nicht mehr trübten. Das Destillat wurde mit einer großen Quantität Wasser verdünnt, das ausgeschiedene Oel abgesondert, mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und der

fractionirten Destillation unterworfen. Beim Fractioniren wurde derjenige Theil gesammelt, welcher beim Barometerstand 756 MM. bei 17° zwischen 97 und 98° übergang *).

Bei der Analyse dieser Portion wurden Resultate erhalten, die mit der Formel des Butylmercaptans ziemlich gut übereinstimmten, nämlich :

0,1545 Grm. der Substanz gaben 0,2995 CO₂ und 0,1555 H₂O.

In Procenten :

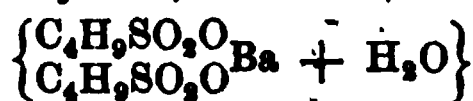
		Berechnet nach der Formel
		$\left. \begin{array}{l} \text{C}_4\text{H}_9 \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{S}$
	Gefunden	
C	52,87	53,83
H	11,18	11,11.

Das normale Butylmercaptan stellt eine leicht bewegliche Flüssigkeit dar, welche einen ziemlich starken knoblauchartigen Geruch besitzt. Der Siedepunkt (ohne Correction) liegt bei 97 bis 98°. Es ist leichter als Wasser, in letzterem unlöslich, mit Aether und Alkohol aber in allen Verhältnissen mischbar. Es löst Natrium leicht auf, wobei Wasserstoff entweicht und ein krystallinisches Mercaptid sich bildet. Salpetersäure wirkt auf das Mercaptan sehr energisch ein. Um das Product letztgenannter Reaction zu studiren wurden ungefähr 3 Grm. mit Salpetersäure behandelt. Nach Beendigung der Reaction wurde die Salpetersäurelösung des Mercaptans einige Mal mit Wasser verdünnt und bis zum vollständigen Entweichen der Salpetersäure auf dem Wasserbade eingedampft. Der erhaltene Rückstand wurde mit Wasser verdünnt, mit kohlensaurem Baryt neutralisirt und die Lösung des Barytsalzes zuerst auf dem Wasserbade concentrirt, und dann, zum Zwecke der Krystallisation des Barytsalzes, im Exsiccator aufbewahrt. Das Barytsalz krystallisirte in ziemlich grossen

*) Das Thermometer befand sich in den Dämpfen bis + 5°, die Temperatur beim Destillirgefässe war 25°.

blattartigen Krystallen, welche sogar beim Stehen im Exsiccator wegen Verlust an Krystallwasser sich trübten. Zur Bestimmung des Krystallwassers wurden die durchsichtigen Krystalle genommen. Erhalten wurden folgende Resultate :

1,9861 Grm. des Salzes verloren an Gewicht bei Erwärmung auf 120° 0,0739 Grm., was 3,72 pC. H₂O entspricht. Der Theorie nach muß das Barytsalz, wenn es die Formel :



besitzt, 4,19 pC. H₂O enthalten.

Hieraus ist zu sehen, dafs, wenn auch die zur Bestimmung des Krystallwassers verbrauchten Krystalle durchsichtig waren, dieselben einen Theil ihres Krystallwassers beim Stehen im Exsiccator schon eingebüßt hatten.

Bei der Analyse des trockenen Salzes wurden folgende Resultate erhalten :

1. 0,3947 Grm. des Salzes gaben 0,2258 SO₄Ba.
2. 0,3115 Grm. des Salzes gaben 0,176 SO₄Ba.

Gefunden		Berechnet nach der Formel
1.	2.	$\left\{ \begin{array}{l} \text{C}_4\text{H}_9\text{SO}_2\text{O} \\ \text{C}_4\text{H}_9\text{SO}_2\text{O} \end{array} \right\} \text{Ba}$
33,68	33,22	33,33.

Gegenwärtig beschäftigt sich einer von uns (Grabowsky) mit dem Studium der Eigenschaften der normalen Sulfobutylsäure, sowie ihrer Salze.

Normales Butylsulfid wurde beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung des Kaliummonosulfids mit dem Jodür des normalen Butylalkohols erhalten. Die Darstellung dieser Schwefelverbindung sowie ihre Ausscheidung geschah in derselben Weise wie beim Mercaptan. Der grösste Theil des rohen, über Chlorcalcium getrockneten Productes ging zwischen 170 und 185° über. Beim Fractioniren dieser Portion wurden die bei 180°*) und bei 182°**) übergehenden Theile

*) Barometerstand 754,4 MM. bei 13,3°; die Temperatur beim Destillirapparate war 36°, das Thermometer befand sich in den Dämpfen bis 0°.

**) Barometerstand 750 MM. bei 13,3°; die Temperatur beim Destillirgefässe war 46°, das Thermometer befand sich in den Dämpfen bis 0°.

besonders gesammelt. Die Analysen letztgenannter Theile ergaben folgende Resultate:

1. 0,146 Grm. bei 180° siedender Substanz gaben 0,8495 CO₂ und 0,1655 H₂O.
2. 0,1655 Grm. bei 182° siedender Substanz gaben 0,3975 CO₂ und 0,185 H₂O.

	Gefunden		Berechnet nach der Formel
	1.	2.	$\begin{matrix} \text{C}_4\text{H}_9\text{S} \\ \text{C}_4\text{H}_9\text{S} \end{matrix}$
C	65,29	65,5	65,75
H	12,59	12,42	12,32

Aus den angeführten analytischen Daten ist zu sehen, dass der bei 182° übergehende Theil reines Butylsulfid darstellt.

Das normale Butylsulfid besitzt den für diese Schwefelverbindungen charakteristischen Geruch. Der Siedepunkt (ohne Correction) liegt bei 182°. Ist in Wasser unlöslich, leichter als letzteres, das spec. Gewicht bei 0° = 0,8523; mit Alkohol und Aether in allen Verhältnissen mischbar. Die Einwirkung der Salpetersäure auf das Butylsulfid ist sehr energisch. Die Untersuchung des Products letztgenannter Reaction ist noch nicht beendet.

B. Schwefelderivate des Gährungsbutylalkohols.

Das diesem Butylalkohol entsprechende Mercaptan wurde wie bekannt schon lange vorher von Humann *) dargestellt, während das durch Einwirkung der Salpetersäure entstandene Oxydationsproduct von E. Mylius **) untersucht wurde.

Was das dem Gährungsalkohole entsprechende Butylsulfid anbetrifft, so wurde es von einem von uns zur Zeit der Untersuchung der Einwirkung der Salpetersäure auf die

*) Diese Annalen 25, 256.

**) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 5, 978.

Monoschwefelverbindungen der Alkoholradicale erhalten. Damals wurde gefunden, daß der Siedepunkt dieses Butylsulfids zwischen 176 und 185° liegt, folglich dem Siedepunkte des normalen Butylsulfids ziemlich nahe ist. Da aber bekanntlich die Isomeren im Vergleich mit den normalen Substanzen einen niedrigeren Siedepunkt besitzen, so zwang uns dieser Umstand zur Annahme, daß die fragliche Substanz damals unreines Butylsulfid vorstellte. Um uns von der Richtigkeit dieser Schlusfolgerung zu überzeugen, schritten wir zur Darstellung dieses Butylsulfids, zum Zwecke einer genaueren Bestimmung des Siedepunkts. Zur Darstellung wurde das ganz reine Jodür des Gährungsbutylalkohols verwendet. Die Bereitung sowie die Abscheidung des Butylsulfids geschah in derselben Weise, wie beim normalen Butylsulfid. Der größte Theil des rohen, über Chlorcalcium getrockneten Products ging bei der Destillation zwischen 160 und 175° über. Beim Destilliren letztgenannter Portion wurden die zwischen 160 und 170° und 170 und 175° übergehenden Portionen besonders gesammelt. Diese beiden Destillate wurden besonders fractionirt, wobei aus ersterem eine Flüssigkeit erhalten wurde, welche beim Barometerstand $743,3$ MM. bei $13,3^{\circ}$ zwischen 167 und 168° überging *), aus letzterem eine Flüssigkeit, die beim Barometerstand 747 MM. bei $13,3^{\circ}$ zwischen 172 und 173° überdestillirte **). Die Analysen beider Portionen ergaben folgende Resultate :

1. $0,15$ Grm. der zwischen 167 und 168° übergehenden Substanzen ergaben $0,3575$ CO_2 und $0,1685$ H_2O .
2. $0,149$ Grm. der zwischen 167 und 168° übergehenden Substanzen ergaben $0,3595$ CO_2 und $0,1685$ H_2O .

*) Das Thermometer befand sich in den Dämpfen bis 0° , die Temperatur beim Destillirapparate war 30° .

**) Die Temperatur beim Destillirgefäße war 38° , das Thermometer befand sich in den Dämpfen bis 0° .

In Procenten :

	Gefunden		Berechnet
	1.	2.	
C	65,0	65,80	65,75
H	12,48	12,56	12,32.

Aus diesen Analysen ist zu sehen, daß das Butylsulfid aus dem Gährungsalkohole bei 172 bis 173° siedet.

Dieses Butylsulfid unterscheidet sich dem Aeufseren nach nicht vom normalen. Mit Salpetersäure reagirt es sehr energisch. Nachdem ungefähr 5 Grm. des Butylsulfids aus dem Gährungsalkohole mit concentrirter Salpetersäure behandelt worden, wurde die Mischung zuerst auf dem Wasserbade etwas erwärmt, dann mit Wasser verdünnt und mit Aether ausgezogen. Die ätherische Lösung wurde, zum Zweck der vollständigen Entfernung der Salpetersäure, mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron geschüttelt und der Aether durch Abdampfen entfernt. Der Rückstand erstarrte beim Abkühlen zu einer krystallinischen Masse, welche in der Zimmertemperatur wieder zerfloß, aber nicht vollständig. Dieser Umstand zwang uns zur Annahme, daß das erhaltene Product noch nicht ganz rein war. Bei der Reinigung wurde folgendermaßen verfahren. Das Product wurde sorgfältig im Exsiccator getrocknet, dann durch Erwärmen auf dem Wasserbade geschmolzen und nachdem es in ein dünnes Probirgläschen übergegossen war wieder abgekühlt. Nachdem wurde das Probirgläschen mit der Substanz in ein Becherglas umgestürzt und in dieser Lage bei gewöhnlicher Temperatur so lange im Exsiccator stehen gelassen, bis der geschmolzene Theil abgeflossen war. Die im Probirgläschen gebliebenen Krystalle schmolzen bei 35° und ergaben bei der Analyse folgende Resultate :

1. 0,1593 Grm. der Substanz gaben 0,335 CO₂ und 0,16 H₂O.
2. 0,2967 Grm. der Substanz gaben 0,621 CO₂ und 0,288 H₂O.

In Procenten :

	Gefunden		Berechnet nach der Formel
	1.	2.	$\begin{matrix} \text{C}_4\text{H}_9 \\ \text{C}_4\text{H}_9 \end{matrix} \text{SO}$
C	57,35	57,08	59,25
H	11,16	10,80	11,11.

Diese Zahlen zeigten, dass das erhaltene Product noch nicht ganz rein war. Zur weiteren Reinigung wurden die Krystalle mit Wasser geschüttelt, wobei sie schmolzen und in Form eines Oeles aufschwammen. Dieses Oel wurde vom Wasser abgeschieden, sorgfältig getrocknet und nachdem es in ein Probirgläschen übertragen worden bis zum Erstarren abgekühlt. Das Probirgläschen mit der Substanz wurde in ein Becherglas umgestürzt und in dieser Lage über Schwefelsäure unter eine Glasglocke hingestellt, aus welcher die Luft dann ausgepumpt wurde. Die dabei aus den Krystallen entweichenden Luftblasen begünstigen das vollkommenere Abfließen des flüssigen Theils. Das auf diese Weise gereinigte Product schmolz bei 41° und ergab bei der Analyse folgende Resultate :

0,1885 Grm. der Substanz gaben 0,896 CO_2 und 0,185 H_2O .

In Procenten :

	Gefunden		Berechnet nach der Formel
			$\begin{matrix} \text{C}_4\text{H}_9 \\ \text{C}_4\text{H}_9 \end{matrix} \text{SO}$
C	58,85		59,25
H	11,20		11,11.

Diese analytischen Daten zeigen, dass das nach der zweiten Reinigung erhaltene Product reines Butylsulfoxyd darstellt.

Das Butylsulfoxyd aus dem Gährungsbutylalkohole krystallisirt in nadelförmigen Krystallen, welche bei 41° schmelzen und bei 30° erstarren. Ist in Wasser fast unlöslich, in Alkohol und Aether dagegen sehr leicht löslich.

Diese Resultate der Untersuchungen also zeigen, dass das bei den früheren Forschungen erhaltene Butylsulfid nicht

ganz rein war, weshalb auch die Eigenschaften des damals erhaltenen Oxydationsproducts mit denen des jetzt erhaltenen nicht ganz übereinstimmen.

Nachtrag. — Ivanoff (Stud.) hat Versuche über die Darstellung des tertiären Butylsulfids angestellt, doch haben dieselben bis jetzt noch nicht zu den gewünschten Resultaten geführt. Bei der Einwirkung von Einfach-Schwefelkalium in alkoholischer Lösung auf das Jodür des tertiären Butylalkohols wurden nur Spuren einer Flüssigkeit mit einem knoblauchartigen Geruch erhalten, während der größte Theil des Jodürs zu Jodwasserstoff und Butylen zersetzt wird. Vielleicht werden bessere Resultate erhalten werden, wenn man zur Reaction anstatt Einfach-Schwefelkalium Schwefelverbindungen irgend anderer Metalle gebrauchen wird, gleich dem, wie es Butlerow bei der Darstellung des tertiären Butylcyanürs that. Versuche in dieser Richtung werden fortgesetzt.

4. Ueber die Reduction des Succinylehlorids; von Alexander Saytzeff.

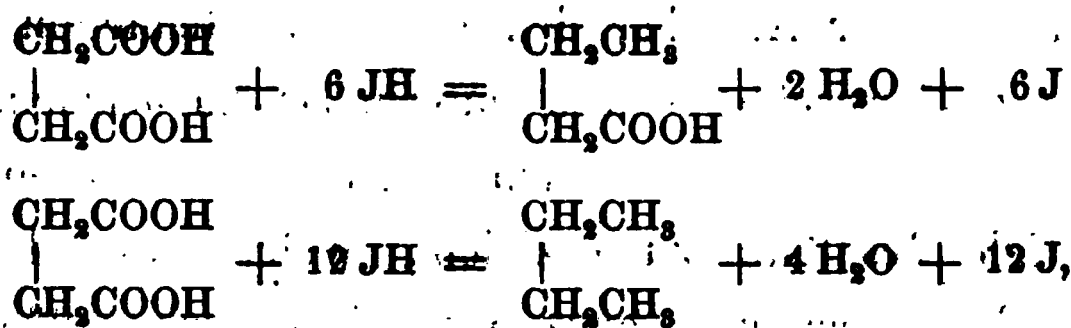
Die gesättigten zweiatomigen zweibasischen Säuren der fetten Reihe, welche ein Alkoholradical enthalten, sind von jeher Gegenstand vieler und weitläufiger Untersuchungen gewesen; dessen ungeachtet sind die genannten Säuren und ihre nächsten Derivate hinsichtlich der Reduction sehr wenig untersucht worden.

Nachdem Claus*) nachgewiesen hat, dafs sich aus Bernsteinsäure unter den von Church**) angegebenen Bedingungen

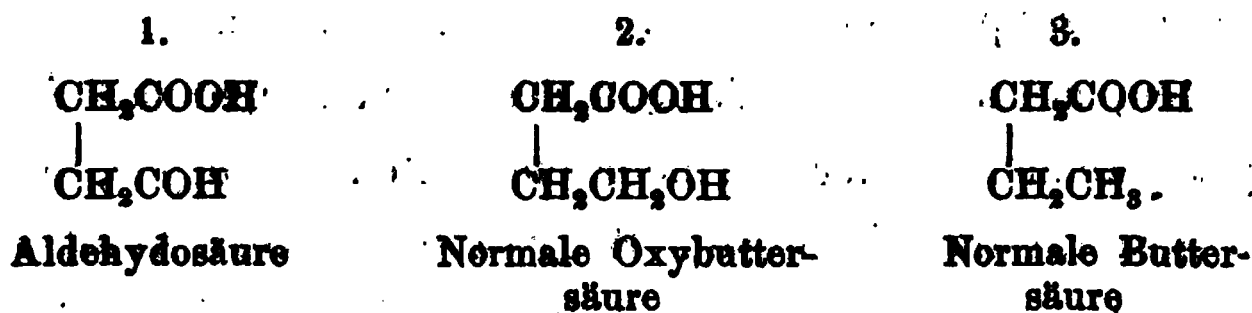
*) Diese Annalen 142, 49.

**) Diese Annalen 139, 53.

keine Oxybuttersäure bildet, existiren meines Wissens in der chemischen Literatur, nur noch zwei Thatsachen, die Reduction obengenannter Säuren betreffend. Ich meine die von Berthelot *) nachgewiesenen Umwandlungen der Bernsteinsäure in Diäthyl und Buttersäure unter Einwirkung von Jodwasserstoff. Wenn wir diese Umwandlungen durch folgende Gleichungen ausdrücken :



so wird ersichtlich, dass die Reduction in beiden Fällen vollständig ist, indem sie sich auf die eine oder die beiden Carboxylgruppen ausdehnt. Aber diese Umwandlungen der Bernsteinsäure stellen nur zwei Fälle der Reduction der zweibasischen Säuren dar, während der Theorie nach mehrere solcher Fälle möglich sind. Alle diese theoretisch-möglichen Fälle können in zwei Categorien eingetheilt werden. Fälle : a) bei denen nur eine Carboxylgruppe eine grössere oder geringere Reduction erleidet und b) in welchen genannte Reduction auf beide Carboxylgruppen ausgedehnt wird. Nehmen wir als Exempel die Bernsteinsäure. Im ersten Fall müssten folgende Körper entstehen :



*) Diese Annalen 142, 376.

im zweiten :

1.	2.	3.	4.
CH_3COH	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	CH_3CH_3
CH_2COH	CH_2COH	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	CH_2CH_3
Bernsteinsäure- aldehyd	Aldehydo- alkohol	Normaler Butylen- glycol	Diäthyl.

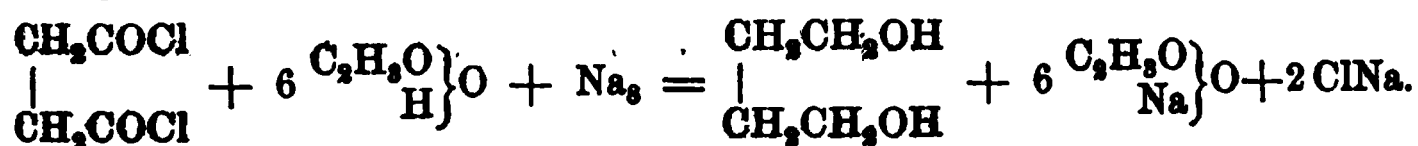
Nachdem ich einen ziemlich praktischen Weg zur Reduction einbasischer Säuren gefunden habe, stellte ich Versuche an in der Absicht, denselben zur Reduction, obengenannter zweibasischer Säuren anwendbar zu machen. Durch den Gang der Reaction bei den einbasischen Säuren geleitet hoffte ich Resultate zu erzielen, welche von denen von Berthelot erhaltenen ganz verschieden sein müßten. Mir schien, daß, wenn es mir gelingen sollte aus der Bernsteinsäure eine der obengenannten Verbindungen, Buttersäure und Diäthyl ausgenommen, zu erhalten, solche Resultate interessant wären nicht nur deshalb, weil wir dadurch mit ganz neuen Metamorphosen der Bernsteinsäure bekannt würden, sondern auch deshalb, weil wir hiermit im Stande wären, Körper mit solcher Structur zu studiren, deren Kenntniss vom theoretischen Standpunkte sehr wünschenswerth erscheint. In der That, sollte sich die Reduction der Bernsteinsäure nur auf eine Carboxylgruppe beschränken, so würden wir im Stande sein, die ächten Homologen der Glyoxal- und der Glycolsäuren zu studiren; sollte sich aber genannte Reduction auf beide Carboxylgruppen ausdehnen, so hätten wir die Möglichkeit erhalten, die ächten Homologen des Glyoxals und des Aethylglycols kennen zu lernen, oder endlich einen Körper, welcher der Structur nach dem von Würtz entdeckten Aldol analog sein müßte und dessen niedrigstes Glied noch bis jetzt unbekannt ist.

Obgleich ich, trotz der geraumen vom Beginne meiner Untersuchungen verflossenen Zeit, nicht im Stande war meine Untersuchungen, wegen der geringen Ausbeute des Pro-

ducts und der Schwierigkeiten, die sich mir bei der Bestimmung der empirischen und rationellen Formeln darbieten, zum gewünschten Ende zu bringen; scheinen mir dennoch die erhaltenen Resultate so interessant, daß ich mich jetzt schon entschliesse dieselben zu veröffentlichen, indem ich mir das Recht der weiteren Untersuchung der von mir erhaltenen Verbindungen vorbehalte.

Als Material zu meinen Untersuchungen diente, wie erwähnt, die Bernsteinsäure, welche zur Reduction in Succinylchlorid verwandelt wurde. Diese letztere zur Reaction gebrauchte Verbindung hatte einen Siedepunkt von 180 bis 195°. Als reducirende Substanzen dienten mir sorgfältig entwässerte Essigsäure (Eisessig) und 3 procentiges Natriumamalgam. Bei der Reduction des Succinylchlorids gelang es mir nicht, die Reaction in derselben Weise einzuleiten, wie ich es bei den Chloranhydriden der einbasischen Säuren that; da bei der Zusammenmischung des Succinylchlorids mit der Essigsäure, sogar in der Kälte, sogleich Reaction eintrat, wobei sich Chlorwasserstoffgas entwickelte und eine krystallinische Substanz ausschied, wahrscheinlich Bernsteinsäureanhydrid. Ich mußte also zuerst eine Substanz auffinden, welche die Einwirkung der Essigsäure auf das Succinylchlorid verhindern sollte. Eine solche Substanz wurde bald von mir gefunden, das war entwässerter, von Alkohol befreiter Aether.

Succinylchlorid, Essigsäure und Natriumamalgam wurden in dem Verhältnisse genommen, welches folgender Gleichung entspricht :



Gewöhnlich wurden in einer Verarbeitung nicht mehr als 100 bis 150 Grm. Succinylchlorid verbraucht. Die Essigsäure wurde vorher mit dem zweifachen Volum Aether verdünnt und in die abgekühlte Mischung wurde, kurz vor dem Anfange

der Reaction, das Succinylchlorid eingetragen. Das Natriumamalgam wurde in einen gläsernen, mit einem Caoutchouc-pfropfen mit drei Oeffnungen versehenen Kolben gebracht. Durch eine Oeffnung des Caoutchoucpfropfens lief ein mit einem Hahn versehener Trichter, der zur Einführung oben-erwähnter Mischung diente; durch die zweite Oeffnung ging ein kupferner Stab, der zum Umrühren des Natriumamalgams bestimmt war, und endlich durch die dritte Oeffnung lief ein gebogenes Rohr, welches zu einem Kolben führte; letzterer diente zur Aufnahme des Aethers, welcher durch die während der Reaction sich entwickelnde Wärme überdestillirte. Vor dem Anfange wurde das Natriumamalgam mit einer Schicht Aether bedeckt, der Ballon mit Eis gut abgekühlt und das Gemisch anfänglich tropfenweise und schliesslich, sobald die Reaction weniger stürmisch vor sich ging, in einem dünnen Strahle eingetragen. Während der ganzen Zeit des Eintragens wurde der Inhalt des Ballons mit dem kupfernen Stabe sorgfältig gemischt; das Mischen wurde in gewissen Zwischenräumen, nach dem Eintragen aller zur Reaction genommenen Materialien, fortgesetzt. Der Ballon mit dem Inhalte wurde bis zum nächsten Tage der Ruhe überlassen. Am anderen Tage wurde das Umrühren fortgesetzt, bis das Entweichen von Gasblasen aufgehört hatte. Nach beendigter Reaction bestand der Inhalt des Ballons aus metallischem Quecksilber und einer festen Substanz, die mit einer hauptsächlich aus Aether bestehenden Flüssigkeit durchtränkt war.

Diese wurde vom Quecksilber abgeschieden und auf ein Filter gegeben und mit Aether gewaschen. Um möglichst vollständige Extraction zu erzielen, muss der trockene Rückstand in einem Mörser zerrieben und noch zwei- bis dreimal mit Aether bearbeitet werden. Aus den vereinigten Aether-extractionen wurde der Aether abdestillirt und der erhaltene flüssige Rückstand aus einem kleinen Kolben der Destillation

mit einem Thermometer unterworfen. Die zwischen 180 und 220° übergelende Portion wurde besonders gesammelt. Bei der fractionirten Destillation der letzteren wurde eine Flüssigkeit erhalten, welche beim Barometerstand von 761 MM. bei 16° zwischen 196 und 200° siedete *).

Die Analysen dieser Portion gaben folgende Resultate :

1. 0,1285 Grm. gaben 0,264 CO₂ und 0,096 H₂O.
2. 0,2 Grm. der Substanz gaben 0,4045 CO₂ und 0,1475 H₂O.
3. 0,141 Grm. der Substanz gaben 0,285 CO₂ und 0,102 H₂O.

In Procenten :

	1.	2.	3.
C	56,03	55,15	55,12
H	8,3	8,19	8,03

Die erhaltenen analytischen Resultate stimmten am Besten mit der empirischen Formel C₈H₁₄O₄; eine Substanz mit solcher Zusammensetzung mußte enthalten in Procenten 55,17 C und 8,04 H. Bei der vorläufigen theoretischen Betrachtung der meinem Producte zukommenden rationellen Formel schien es mir wahrscheinlich anzunehmen, daß ich es entweder mit dem Aethyläther der Bernsteinsäure, oder mit dem Essigäther des Butylenglycols zu thun habe, da beide genannte Substanzen die Formel C₈H₁₄O₄ besitzen. Allein, indem ich meine Aufmerksamkeit auf den Siedepunkt und auf einige andere physikalische und chemische Eigenschaften meines Products lenkte, fand ich mich bald mehr zur letzteren Annahme geneigt, d. h. daß ich es mit dem Essigäther des Butylenglycols zu thun hatte. Diese Annahme fand noch eine Stütze in meiner Voraussetzung, daß die Reduction des Succinylchlorids, ganz analog der Reduction der Chloranhydride der einbasischen Säuren vor sich gehen wird, und in diesem Fall mußte ich die Bildung des Essigäthers des Butylenglycols erwarten.

*) Die Temperatur beim Destillirkolben war 58°, das Thermometer befand sich in den Dämpfen bis — 5°.

Indem ich einerseits nicht das genügende Material zur Fortsetzung meiner Untersuchungen vorrätig hatte, andererseits das Zusammentreffen meiner Untersuchungen mit den Untersuchungen anderer Chemiker befürchtete (was mir schon bei meiner Arbeit über die Reduction einbasischer Säuren passirte), entschloß ich mich, meine Untersuchung als vorläufige Mittheilung zu veröffentlichen. Allein, wie aus Folgendem zu sehen ist, bestätigten meine weiteren Forschungen nicht die obenerwähnte Schlusfolgerung.

Sobald ich im Besitz einer neuen Quantität Bernstein-säure war, schritt ich zur Darstellung des Products der Reduction des Succinylchlorids. Bei diesem zweiten Versuche wurde ich gezwungen, das früher von mir gebrauchte Abscheidungsverfahren des Products abzuändern. Es erwies sich, daß, als ich eine kleine Quantität der Substanz, welche von der ersten Darstellung übrig war, mit Wasser bearbeitete, zwar der größte Theil sich auflöste, aber nicht vollständig. Dieser Umstand zeigte mir einerseits die Ungleichartigkeit des früher von mir analysirten Products, andererseits führte er mich zur folgenden Abänderung der Reinigungsmethode. Der zwischen 180 und 220° übergehende Theil des Products wurde nicht, wie bei der ersten Bereitung, der fractionirten Destillation unterworfen, sondern zuerst mit Wasser bearbeitet, wobei die im Wasser ungelöst bleibende ölige Flüssigkeit von der wässrigen Lösung durch ein nasses Filtrum getrennt wurde. Dieses in genügender Quantität von einigen Darstellungen gesammelte Oel wurde mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und der fractionirten Destillation unterworfen. Der größte Theil der Flüssigkeit ging zwischen 207 und 208° bei einem Barometerstand von 764,7 MM. bei 21,2° über *).

*) Die Temperatur bei dem Destillirgefäße war 36°, das Thermometer befand sich in den Dämpfen bis + 73°.

Die Analysen dieser Portion gaben folgende Resultate :

1. 0,2188 Grm. der Substanz gaben 0,4478 CO_2 und 0,1675 H_2O , was 55,75 pC. C und 8,5 pC. H entspricht.
2. 0,2202 Grm. der Substanz gaben 0,452 CO_2 und 0,1617 H_2O , was 55,98 pC. C und 8,16 pC. H entspricht.

Diese Resultate stimmten der Zusammensetzung nach mit einer Substanz von der Formel $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_2$ überein, welche Substanz der Theorie nach, 55,17 pC. C und 8,04 pC. H enthalten muß.

Bei der Einwirkung von Aetzbaryt auf das Oel bildet sich Aethylalkohol und Bernsteinsäure.

Alle diese Resultate zeigen, daß das analysirte, in Wasser unlösliche Oel unreiner bernsteinsaurer Aethyläther war.

Die wässerige Lösung, welche bei der Bearbeitung mit Wasser des zwischen 180 und 220° übergehenden Theiles erhalten worden war, wurde im Wasserbade eingedampft und der Rückstand der fractionirten Destillation unterworfen. Der größte Theil des Products destillirte zwischen 190 und 210° über. Bei weiterem Fractioniren letztgenannter Portion wurde eine Flüssigkeit erhalten, welche beim Barometerstand 755 MM. bei 0° zwischen 201 und 203° überdestillirte *).

Die Analysen dieser Portion gaben folgende Resultate :

Die Analysen wurden mit einer Substanz von vier Bereitungen ausgeführt. Die Verbrennung wurde mit chromsaurem Blei ausgeführt.

1. 0,32 Grm. der Substanz gaben 0,652 CO_2 und 0,211 H_2O .
2. 0,2202 " " " " 0,4527 " " 0,141 " " "
3. 0,23 " " " " 0,4743 " " 0,15 " " "
4. 0,3034 " " " " 0,624 " " 0,1925 " " "
5. 0,1468 " " " " 0,303 " " 0,098 " " "
6. 0,2726 " " " " 0,5525 " " 0,1777 " " "

In Procenten :

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	Im Mittel
C	55,56	56,06	56,24	56,09	56,29	55,27	55,92
H	7,32	7,11	7,24	7,04	7,41	7,24	7,22.

*) Die Temperatur beim Destillirapparat war 47°, das Thermometer befand sich in den Dämpfen bis + 40°.

Diese Resultate stimmten am Besten mit der einfachsten Formel $C_4H_6O_2$ überein, welche sich durch geringeren Wasserstoffgehalt von der von mir früher angeführten unterscheidet. Ich mußte zugleich einsehen, daß das Product der Reduction, welches ich früher unter den Händen hatte, unrein war; der geringere Procentgehalt an Kohlenstoff und größere an Wasserstoff hing von einer kleinen Beimischung von Bernsteinsäureäthyläther und wahrscheinlich auch von einer geringen Beimischung von Wasser und Essigsäure ab. Letztere Behauptung findet auch eine Stütze in dem niedrigeren, von mir früher gefundenen Siedepunkte meines Products.

Das erhaltene Product besaß folgende Eigenschaften. Es stellte eine Flüssigkeit dar, welche sogar in einer Kältemischung nicht erstarrte. Ihr Siedepunkt liegt bei 201 bis 203° *). Löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether. Bei meinen ersten Versuchen habe ich bemerkt, daß mein Product mit zweifach-schwefligsaurem Natron keine Verbindung eingeht, sondern nach dem Umschütteln als ölige Schicht oben aufschwimmt. Ein solches Verhalten des Products führte zu einem ziemlich weitläufigen Studium seiner Metamorphosen. Dennoch, als alle meine Untersuchungen beendet waren, wendete ich mich noch einmal zur Prüfung des Verhaltens meines Products zu zweifach-schwefligsaurem Natron. Bei diesem zweiten Versuche fand ich, daß das Product zwar beim ersten Umschütteln keine Verbindung eingeht; läßt man aber diese Mischung im Laufe einiger Tage in einem geschlossenen Probirgläschen und schüttelt sie öfter, so verschwindet allmählig die ölige Schicht und im Probirgläschen zeigen sich kleine Krystalle einer doppelten Verbindung.

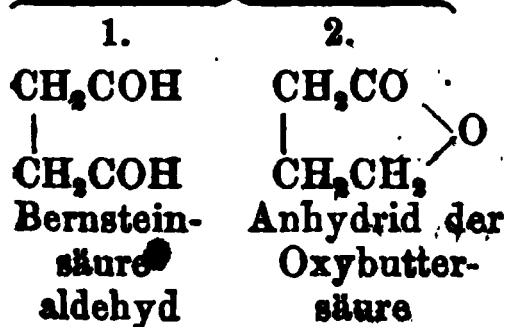
*) Barometer 755 MM. bei 0° , das Thermometer befand sich in den Dämpfen bis $+40^\circ$; die Temperatur beim Destillirgefäße war 47° .

Da mir im Anfange dieses Verhalten zu zweifach-schwefligsaurem Natron nicht bekannt war, so schloß ich auf Grund der analytischen Resultate, daß meinem Producte entweder die einfachste Formel $C_4H_6O_3$, oder die verdoppelte Formel $C_8H_{12}O_4$ zukommt. Uebrigens wenn man annehmen wollte, daß die erhaltene Substanz nicht ganz rein war, konnte man ihr die Formel $C_6H_{10}O_3$ geben. In der That, die Analysen ergaben (im Mittel) 55,92 pC. C und 7,22 pC. H, während Körper mit obenangeführten Formeln der Theorie nach folgenden Procentgehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff besitzen müßten :

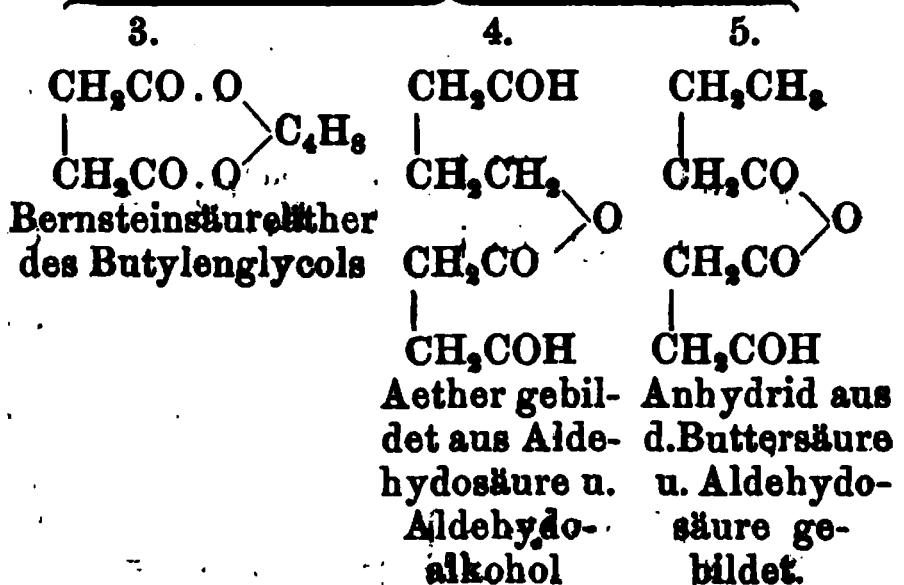
	Körper von den Formeln $C_4H_6O_3$ und $C_8H_{12}O_4$	Körper von der Formel $C_6H_{10}O_3$
C	55,81.	55,88
H	6,97	7,69.

Betrachtet man die theoretisch - möglichen Fälle für die Structur einer Substanz von oben angeführter empirischen Zusammensetzung und berücksichtigt man ferner, ob deren Entstehung unter angegebenen Bedingungen möglich ist, so findet man, daß mehrere solcher Fälle denkbar sind und zwar :

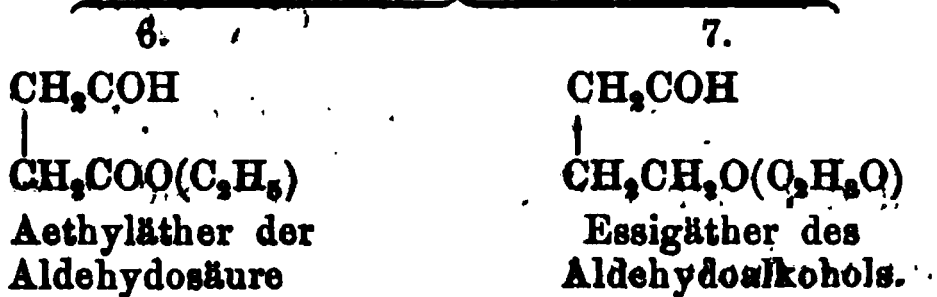
Von der Formel $C_4H_6O_3$:



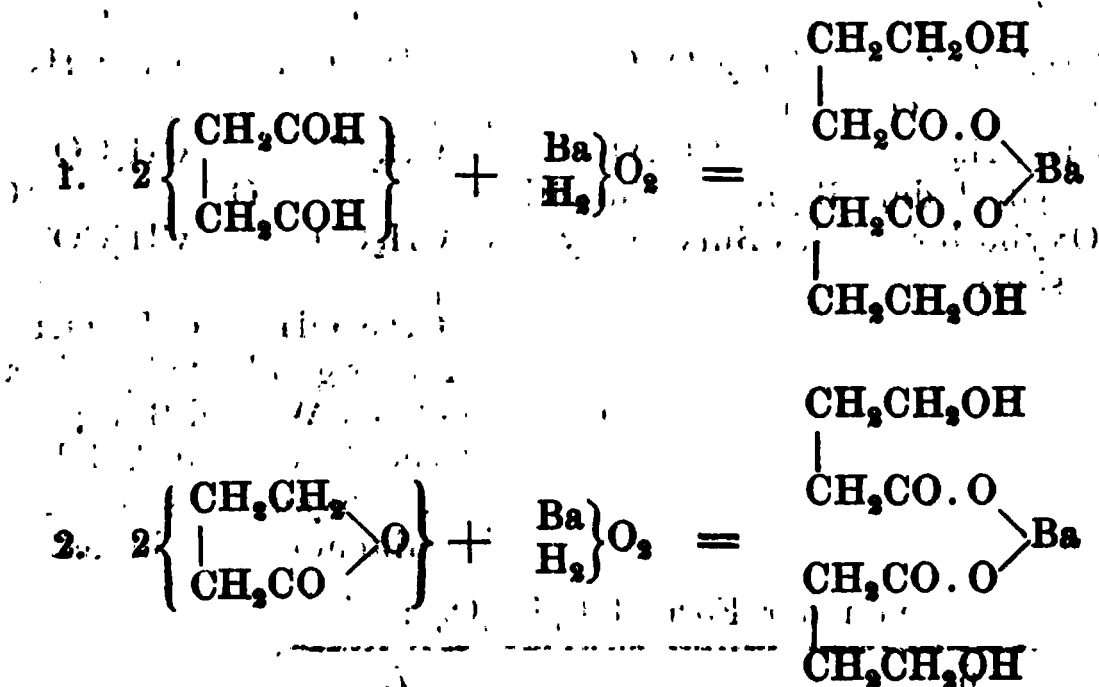
Von der Formel $C_8H_{12}O_4$:



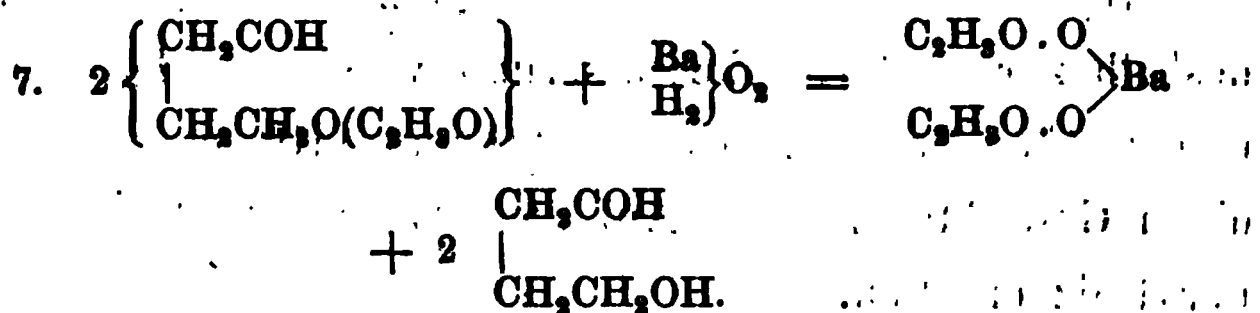
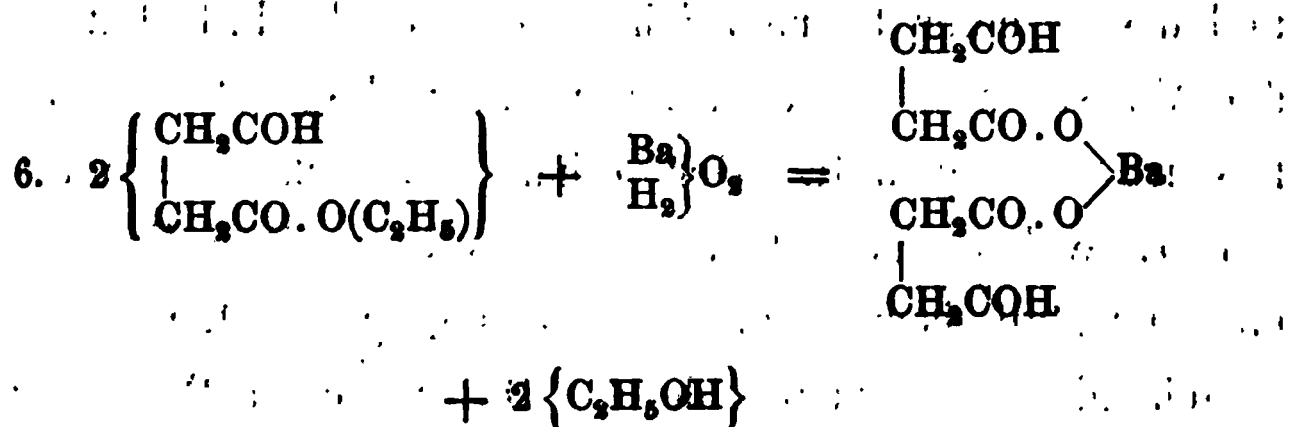
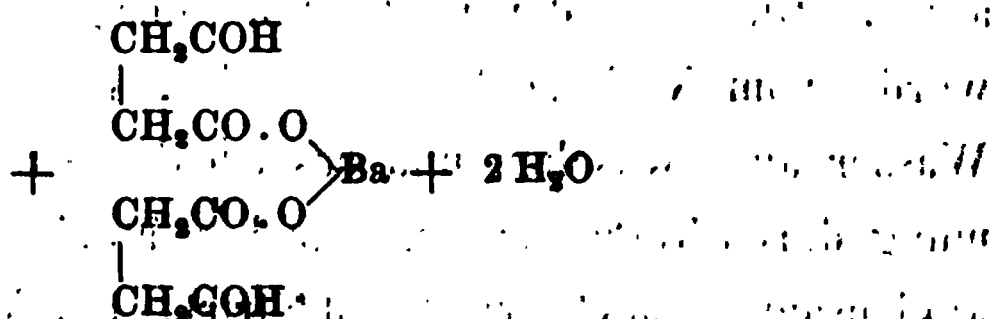
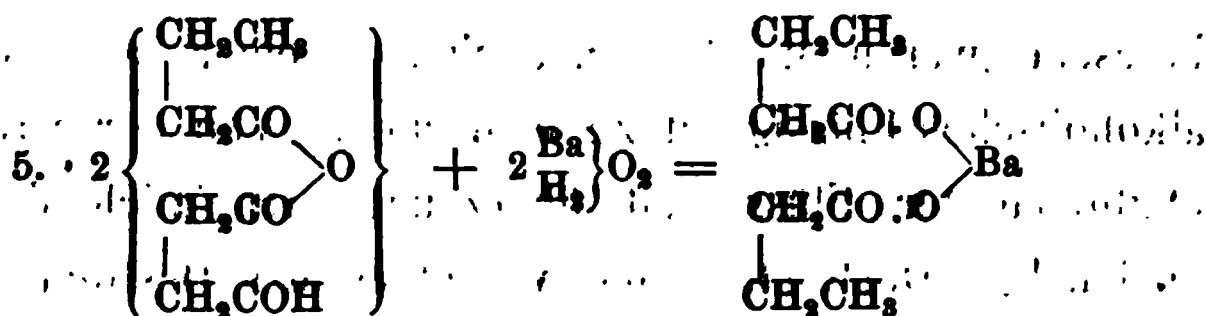
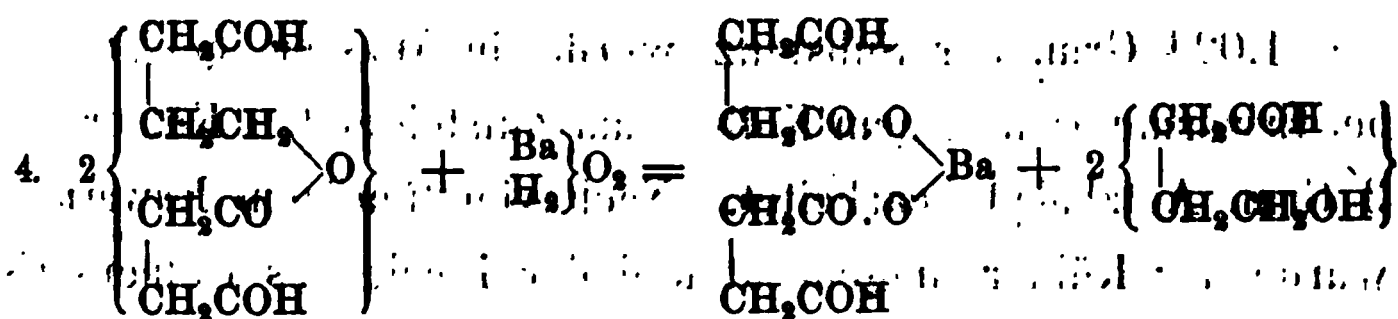
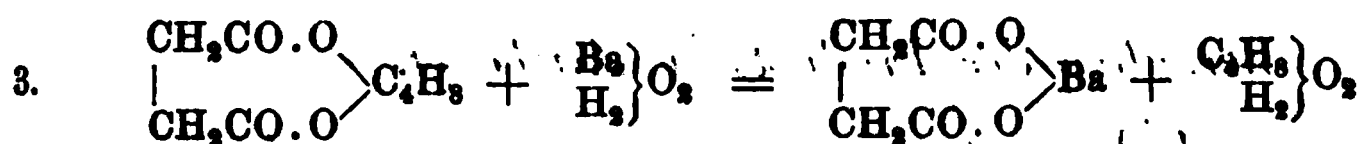
Von der Formel $C_6H_{10}O_3$:



Die physikalischen Eigenschaften des erhaltenen Products im Auge behaltend, so wie auch die bessere Uebereinstimmung der gefundenen und berechneten analytischen Zahlen, war ich mehr geneigt zur Annahme der ersten und zweiten Formel, d. h. daß das erhaltene Product entweder Bernsteinsäurealdehyd, oder Oxybuttersäureanhydrid vorstelle. Dessen ungeachtet, um die Frage möglichst ausführlich zu lösen, mußte ich zum Studium der Metamorphosen des erhaltenen Products schreiten. In dieser Richtung fing ich meine Untersuchungen mit dem Verhalten des Products zum Aetzbaryt und Aetzkalk an. Mir schien, daß diese Reagentien die Frage einigermaßen lösen können, da Substanzen mit oben angeführten Constitutionsformeln (die ersten zwei ausgenommen) mit diesen Reagentien ganz verschiedene Zersetzungsproducte geben mußten. Ein Körper mit der ersten Constitutionsformel (wenn man das Verhalten seines Analogen, des Glyoxals zu Basen berücksichtigt), so wie eine Substanz mit der zweiten Formel mußten ein und dasselbe Zersetzungsproduct geben und zwar die Oxybuttersäure. Diese Zersetzungen können durch folgende Gleichungen ausgedrückt werden:



Was aber die Zersetzungen der Körper mit den Formeln 3, 4, 5, 6 und 7 anbetrifft, so werden sie durch folgende Gleichungen verdeutlicht:



Indem ich die ausführliche Beschreibung meiner Untersuchungen hinsichtlich des Verhaltens des Products zu Aetzbaryt und Aetzkalk übergehe, muß ich erwähnen, daß ich meine Aufmerksamkeit auf das Quantum der bei der Reaction sich bildenden Zersetzungsproducte richtete.

*Verhalten des Products zu Aetzbaryt.**1. Versuch :*

1,024 Grm. der Substanz wurde in Wasser gelöst und bei Erwärmung in einem Kolben am aufsteigenden Kühler mit 3 Grm. Aetzbaryt bearbeitet. Nach vierstündigem Erwärmen wurde der Kühler umgedreht und der Inhalt des Kolbens bis zur Hälfte abdestillirt. Nach dem Versetzen des Destillats mit Potasche waren nicht einmal Spuren einer ausgeschiedenen alkoholischen Flüssigkeit zu bemerken. Von der Abwesenheit letztgenannter Flüssigkeit überzeugte ich mich durch eine nochmalige Destillation und Versetzen des Destillats mit Potasche. Die nach der Destillation übriggebliebene Flüssigkeit wurde vom Niederschlage abfiltrirt, letzterer sorgfältig mit Wasser ausgewaschen und das erhaltene Filtrat unter Erwärmung durch Kohlensäureanhydrid gefällt. Der ausgeschiedene kohlensaure Baryt wurde abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und das in einer tarirten Schale gesammelte Filtrat zuerst auf dem Wasserbade und dann unter einer Glasglocke über Schwefelsäure eingedampft. Der Inhalt der Schale bildete einen Syrup, welcher sich beim weiteren Stehen im Exsiccator in eine krystallinische, aus sternförmig gebildeten Aggregaten bestehende Masse verwandelte. Die auf diese Weise erhaltenen Krystalle waren noch nicht ganz trocken und wurden deshalb zur weiteren Entwässerung vorsichtig abgeschabt und in derselben Schale zwischen 100 und 110° bis zum beständigen Gewichte erhitzt. Auf diese Weise wurde 1,8585 Grm. Barytsalz erhalten.

2. Versuch :

2,643 Grm. der Substanz mit 4 Grm. Aetzbaryt in der oben angegebenen Weise bearbeitet gaben 4,9945 Grm. Barytsalz.

3. Versuch :

1,267 Grm. der Substanz mit 3 Grm. Aetzbaryt bearbeitet gaben 2,466 Grm. Barytsalz.

4. Versuch :

0,4636 Grm. der Substanz mit 2 Grm. Aetzbaryt bearbeitet gaben 0,915 Grm. Barytsalz.

Bei allen diesen Versuchen wurden nicht einmal Spuren von Alkohol erhalten.

Verhalten des Products zu Aetzkalk.

1. Versuch :

0,606 Grm. der Substanz wurden in derselben Weise, wie es bei der Bearbeitung mit Aetzbaryt geschah, mit Aetzkalk behandelt. Nach dem Trocknen bei 100 bis 110° wurden 0,8125 Grm. Kalksalz erhalten.

2. Versuch :

0,655 Grm. der Substanz gaben nach der Bearbeitung mit Aetzkalk 0,893 Grm. Kalksalz.

Auch bei diesen Versuchen wurde unter den Zersetzungsproducten kein Alkohol gefunden.

Wenn wir die bis jetzt erhaltenen Resultate zusammenstellen mit den theoretisch-möglichen Zersetzungen, welche (bei der Einwirkung von Aetzbaryt und Aetzkalk) für die Substanzen, deren rationelle Zusammensetzung durch die oben angeführten sieben Formeln ausgedrückt wird, denkbar sind, so müssen wir unwillkürlich zugeben, daß das bei der Reduction entstehende Product entweder die erste oder zweite Constitutionsformel besitzen muß. Ich werde jetzt die Gründe angeben, die uns zur eben ausgesprochenen Schlussfolgerung führen und die unter Nr. 3, 4, 5, 6 und 7 ausgedrückten Constitutionsformeln für unser Product ausschließen.

Gegen die Annahme der Formeln 3, 4, 6 und 7 für das erhaltene Product spricht der Umstand, daß bei der Einwirkung von $\text{Ba}\left\{\begin{smallmatrix} \text{O}_2 \\ \text{H}_2 \end{smallmatrix}\right\}$ und $\text{Ca}\left\{\begin{smallmatrix} \text{O}_2 \\ \text{H}_2 \end{smallmatrix}\right\}$, parallel der Bildung eines Baryt- und Kalksalzes der organischen Säure, die Entstehung des Glycols, Aldehydo- oder Aethylalkohols nicht nachgewiesen werden konnte; gegen die Annahme der Formel 5 aber spricht der Umstand, daß die zu diesem Zweck an-

gestellten Versuche die Abwesenheit der Buttersäure unter den Zersetzungsproducten constatirt haben. Zu Gunsten des von mir gezogenen Schlusses hinsichtlich der Constitutionsformel des erhaltenen Products sprechen die bei den Versuchen erhaltenen Zahlen.

Zur Uebersichtlichkeit stelle ich die erhaltenen und berechneten Zahlen in eine Tabelle zusammen:

Reagentien		Bei der Einwirkung von Aetzbaryt				Bei der Einwirkung von Aetzkalk	
Nummer des Versuchs		1.	2.	3.	4.	1.	2.
Gefunden		1,8585	4,9945	2,466	0,915	0,8126	0,893
Berechnet nach den Formeln unter Nr.	1. und 2.	2,042	5,2706	2,5256	0,9245	0,8667	0,9251
	3.	1,5062	3,8876	1,8636	0,6819	0,5496	0,594
	4.	1,0091	2,6045	1,2427	0,4568	0,4263	0,4607
	5.	1,9849	4,994	2,394	0,876	0,8033	0,8682
	6.	1,3351	3,446	1,6519	0,6044	0,584	0,6096
	7.	1,0043	2,5921	1,2426	0,4546	0,3682	0,398

Aus der angeführten Tabelle ist ersichtlich, dass die erhaltenen Zahlen am Besten mit den berechneten Zahlen der Formeln 1, 2 und 5 übereinstimmen. Da aber die Formel 5 wegen der Abwesenheit der Buttersäure unter den Zersetzungsproducten nicht angenommen werden kann, so folgt, dass das Product durchaus entweder die Formel 1 oder 2 besitzen muss.

Auf Grund des Obenerwähnten wurde wahrscheinlich, dass die von mir erhaltenen Baryt- und Kalksalze die ent-

sprechenden Salze der Oxybuttersäure darstellen. Um aber mehr entscheidende Gründe für meine Schlussfolgerung beizubringen, zugleich aber um die Oxybuttersäure zu bestimmen, habe ich die oben erwähnten Salze genauer studirt.

Das Barytsalz. Die Bereitungsweise dieses Salzes wurde schon beschrieben, zugleich wurde auch erwähnt, daß beim Eindampfen der wässerigen Lösung eine syrupartige Flüssigkeit sich bildet, welche beim weiteren Stehen zu einer krystallinischen, aus sternförmig gebildeten Aggregaten bestehenden Masse erstarrt. Da es unmöglich war die Krystalle von der Mutterlauge zu trennen (die Krystalle wurden mit der Mutterlauge zusammen zwischen 100 und 110° getrocknet), so war es auch unmöglich die Frage zu lösen, ob dieselben Krystallwasser enthalten oder nicht.

Das trockene Salz ist leicht zerreibbar, leicht löslich in Wasser und zerfließt an der Luft. Seine Analyse ergab folgende Resultate:

(Die Analysen wurden mit einem Salze von zwei verschiedenen Bereitungen ausgeführt.)

1. 0,3375 Grm. des Salzes gaben 0,2315 SO_4Ba .
2. 0,368 " " " " 0,253 "
3. 0,258 " " " " 0,269 CO_2 und 0,1075 H_2O .
4. 0,498 " " " " 0,528 " " 0,2055 "

In Procenten:

	Gefunden				Berechnet nach der Formel ($\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_3$) ₂ Ba
	1.	2.	3.	4.	
O	—	—	28,43	28,64	28,00
H	—	—	4,62	4,58	4,08
Ba	40,32	40,40	—	—	39,94

Das Kalksalz. — Dieses Salz wurde, wie oben erwähnt, in derselben Weise wie das Barytsalz dargestellt. Die wässerige Lösung des Kalksalzes wurde zuerst auf dem Wasserbade und dann unter einer Glasglocke über Schwefelsäure eingedampft. Nach der Entwässerung bildete sich ein Syrup,

welcher nach dem Trocknen zwischen 100 und 120° zu einer gummiartigen Masse erstarrte. Dieses Salz löste sich leicht in Wasser und zerfloß an der Luft. Behufs der Analyse wurde es rasch in Pulverform verwandelt und einige Tage im luftleeren Raume über Schwefelsäure getrocknet.

Die Analysen ergaben folgende Resultate :

1. 0,593 Grm. des Salzes gaben 0,328 SO_4Ca , was 16,02 pC. Ca entspricht.
2. 0,2945 Grm. des Salzes gaben 0,167 SO_4Ca , was 16,67 pC. Ca entspricht.
3. 0,156 Grm. des Salzes gaben 0,0885 SO_4Ca , was 16,68 pC. Ca entspricht.

Das Kalksalz der Oxybuttersäure muß 16,26 pC. Ca enthalten.

Die freie Säure wurde aus dem Barytsalze erhalten. Die wässerige Lösung desselben wurde durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt, fast bis zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit einem Gemisch von Aether und Alkohol ausgezogen. Wegen Mangel an Material mußte ich die Bestimmung der Krystallform so wie das nähere Studium der Säure unterlassen.

Um die Natur der erhaltenen Oxybuttersäure zu bestimmen, schien es mir interessant, ihr Verhalten zu oxydirenden Substanzen und zu Jodwasserstoff zu studiren. Bei diesen Versuchen wurde das Barytsalz verwendet und die Quantität der sich bildenden Producte bestimmt.

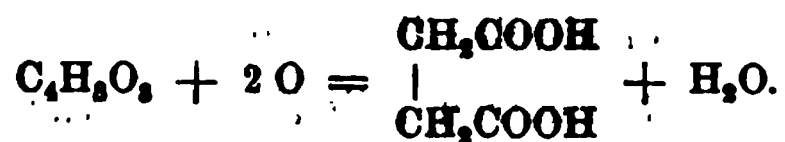
Oxydation des Barytsalzes. — 0,964 Grm. des Barytsalzes wurde in einem Kolben am aufsteigenden Kühler mit einer Mischung von 2 Grm. zweifach-chromsaurem Kali und 4 Grm. Schwefelsäure, welche vorher mit 35 Grm. Wasser verdünnt wurden, bearbeitet. Nach einem zweistündigen Erwärmen wurde die violett gefärbte Flüssigkeit abgekühlt und ungefähr 10 Mal mit dem dreifachen Volumen Aether ausgezogen. Alle Auszüge wurden vereinigt und der Aether abdestillirt. Da die erhaltene krystallinische Säure noch etwas

grün gefärbt war, so wurde sie noch einmal aus Aether umkrystallisirt. Nach dem Trocknen im Exsiccator wurde 0,501 Grm. einer krystallinischen Säure erhalten. Die Krystallform dieser Säure, sowie der Schmelzpunkt, welcher bei 180° lag, zeigten mir, daß ich es mit Bernsteinsäure zu thun hatte. Die Analysen des Silbersalzes bestätigten auch diese Schlusfolgerung :

1. 0,4255 Grm. des Salzes gaben 0,2755 Ag, was 64,74 pC. Ag entspricht.
2. 0,4445 Grm. des Salzes gaben 0,2880 Ag, was 64,79 pC. Ag entspricht.

Bernsteinsaures Silber muß der Theorie nach 65,05 pC. Ag enthalten.

Auf diese Weise kann die Oxydation der Oxybuttersäure durch folgende Gleichung ausgedrückt werden :



Daß die Reaction nach vorstehender Gleichung vor sich geht, wird durch das Quantum der gebildeten Bernsteinsäure bestätigt. Es mußten sich aus der verbrauchten Quantität des Barytsalzes 0,6632 Grm. Bernsteinsäure bilden; erhalten wurden aber 0,5010 Grm., d. h. 75,54 pC. des theoretischen Quantum. Die fehlende Quantität kann als Verlust beim Versuche betrachtet werden.

Einwirkung des Jodwasserstoffs auf das Barytsalz. — 1,1565 Grm. des Barytsalzes wurden mit einem ziemlich großen Ueberschuß rauchender Jodwasserstoffsäure in einem zugeschmolzenen Rohre im Laufe von 4 Stunden auf 134° erhitzt. Da nach dieser Erwärmung die Ausscheidung bedeutender Quantitäten Jods nicht zu bemerken war, so wurde die Erhitzung des Rohrs fortgesetzt. Zuerst wurde das Rohr ungefähr 5½ Stunden auf 157°, dann im Laufe von 4½ Stunden auf 170° und schließlich 4½ Stunden auf 200° erhitzt. Nach der letzten Erwärmung war zwar der Inhalt des Rohrs stark braun gefärbt; dennoch konnte man dem Augenschein nach

diese Färbung mehr der von der hohen Temperatur erlittenen Zersetzung des Jodwasserstoffs, aber nicht der Einwirkung der Substanzen auf einander zuschreiben. Das Rohr wurde geöffnet, der Inhalt in einen Kolben übergegossen, mit Wasser verdünnt und der Destillation unterworfen. Es wurde ungefähr die Hälfte abdestillirt und das Destillat so wie der Rückstand mit Silberoxyd neutralisirt.

Aus dem Destillat wurde das ausgeschiedene Jodsilber abfiltrirt und das Filtrat im Exsiccator eingedampft.

Die Analyse des auf die erwähnte Weise bereiteten Silbersalzes ergab folgende Resultate:

0,0665 Grm. des Salzes gaben 0,087 Silber, was 53,14 pC. Ag entspricht.

Obgleich der ermittelte Procentgehalt dem Procentgehalt des Silbers im buttersauren Silber nahe war (letztenannte Verbindung muß 55,38 pC. Ag enthalten), sprachen die Krystallform so wie der Geruch der ausgeschiedenen freien Säure nicht dafür, daß das erhaltene Salz wirklich buttersaures Silber sei.

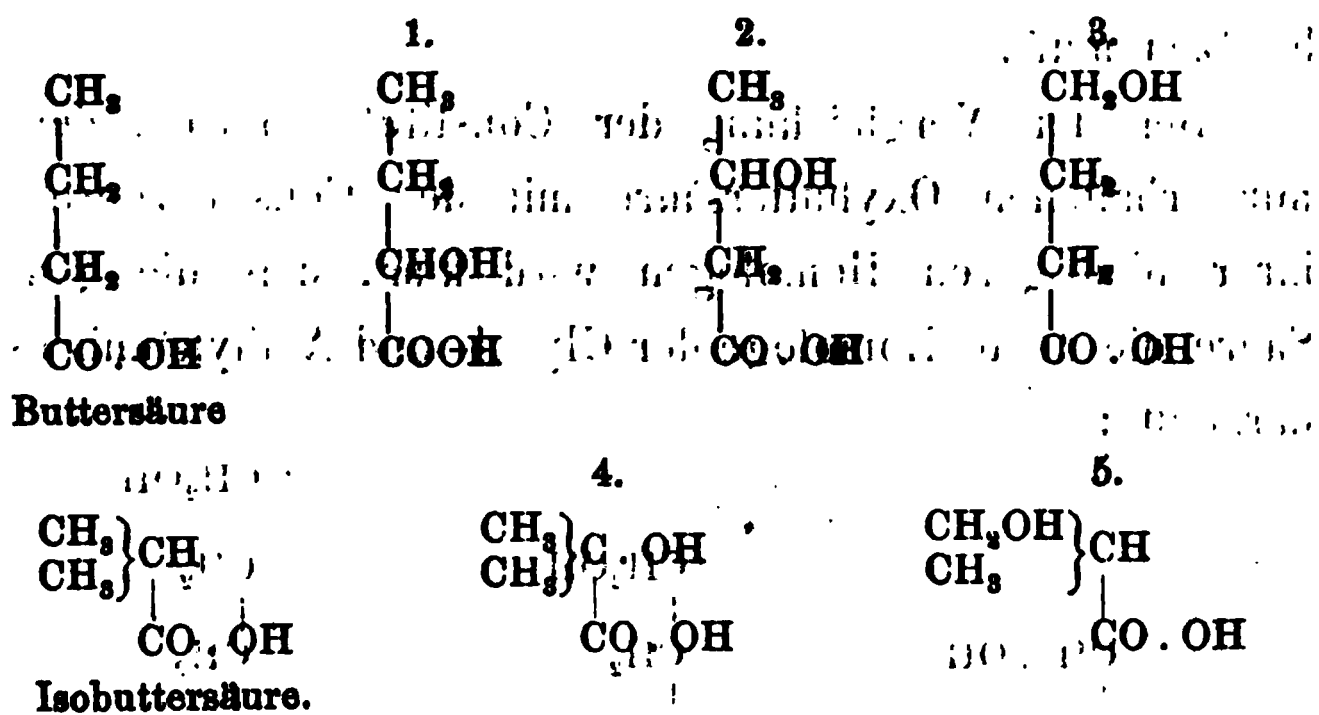
Mir schien es wahrscheinlicher, daß das erhaltene Salz oxybuttersaures Silber sei, dem eine kleine Quantität bernsteinsaures Silber beigemischt ist, welches sich aus der Oxybuttersäure unter der oxydirenden Einwirkung des Silberoxyds bilden konnte.

Der Rückstand nach der Destillation wurde, wie schon erwähnt, mit Silberoxyd bearbeitet. Die Flüssigkeit wurde nach dem Abfiltriren des Jodsilbers zum Zweck der Barytentfernung mit Kohlensäureanhydrid bearbeitet. Der ausgeschiedene kohlensaure Baryt wurde abfiltrirt und die erhaltene Flüssigkeit zuerst im Wasserbade und dann im Exsiccator eingedampft. Das auf diese Weise erhaltene Barytsalz (0,3205 Grm.) war dem Aeußeren nach vom oxybuttersauren Baryt nicht zu unterscheiden.

Also auf Grund des eben Auseinandergelagerten kann man, wie es mir scheint, schließen, daß Jodwasserstoffsäure unter obengenannten Bedingungen auf Oxybuttersäure keine Wirkung ausübt. Wenn solche Folgerung durch weitere Untersuchungen bestätigt wird, so scheint mir diese Thatsache insofern interessant zu sein, daß hiermit die vollste Analogie zwischen meiner Oxybuttersäure und der Aethylenmilchsäure bewiesen wurde. In der That ist aus den Arbeiten von Wislicenus bekannt*), daß die Aethylenmilchsäure durch Jodwasserstoff nicht in Jodpropionsäure verwandelt wird, eben so kann meine Oxybuttersäure wahrscheinlich auch nicht in Jodbuttersäure verwandelt werden, in Folge dessen wird aus ihr auch keine Buttersäure erhalten; da der Entstehung letzterer die Bildung der Jodbuttersäure vorhergehen muß.

Constitution der Oxybuttersäure. — Der Theorie nach sind wie bekannt fünf isomere Oxybuttersäuren denkbar, welche aus den Formeln der zwei isomeren Buttersäuren abgeleitet werden können, indem man ein Wasserstoffatom auf verschiedene Art durch Hydroxyl substituirt.

Die Constitution dieser Säuren kann durch folgende Formeln ausgedrückt werden :

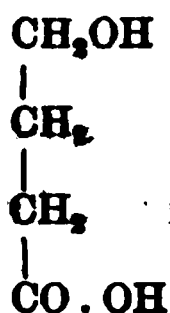


*) Diese Annalen 167, 353.

Bis zur gegenwärtigen Zeit sind drei Oxybuttersäuren näher studirt worden, nämlich α - und β -Oxybuttersäure und α -Oxyisobuttersäure.

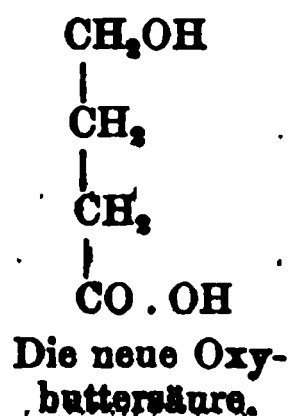
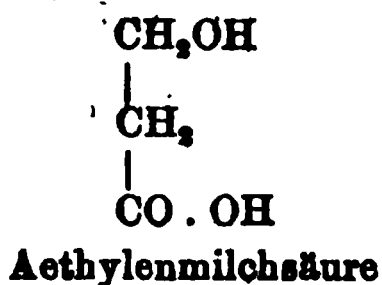
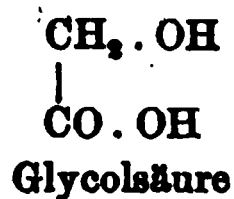
Schon bei oberflächlicher Vergleichung der Eigenschaften der von mir erhaltenen Säure mit den Eigenschaften schon bekannter Oxybuttersäuren wird klar, daß erstere den letzteren isomer ist.

Für die Annahme der eben angeführten Formeln für meine Säure spricht ihre charakteristische Verwandlung in Bernsteinsäure, da Säuren mit den unter Nr. 3 und 5 angegebenen Formeln der Theorie nach bei der Oxydation eine zweibasische Säure mit der Zusammensetzung der Bernsteinsäure liefern müssen. Da aber einerseits die Säure mit der Formel Nr. 3 gewöhnliche Bernsteinsäure, die mit der Formel Nr. 5 Isobernsteinsäure liefern muß, andererseits da die von mir erhaltene Oxybuttersäure gewöhnliche Bernsteinsäure liefert; so folgt hieraus, daß sie die Constitutionsformel :



besitzen muß.

Bei der Vergleichung der Constitutionsformel der von mir erhaltenen Oxybuttersäure mit den Constitutionsformeln ihrer niedrigeren Homologen wird klar, daß die genannte Säure die ächte Homologe der Glycol- und Aethylenmilchsäure darstellt :



Diese Homologie genannter Säuren tritt nicht nur bei den Constitutionsformeln hervor, sondern auch bei ihren Umwandlungen, so z. B. tritt sie deutlich hervor bei der Oxydation, wobei sich zweibasische, unter einander homologe Säuren bilden.

Auf Grund des eben Auseinandergesetzten schlage ich vor, die neue Säure *normale Oxybuttersäure* zu nennen.

Ich werde jetzt zu meinen Versuchen, die auf die Bestimmung der Natur des Products der Reduction des Succinylchlorids gerichtet waren, übergehen.

Oxydation des Products durch zweifach-chromsaures Kali und Schwefelsäure. — Um sich vorläufig zu überzeugen, dass die genannte Mischung mit dem Producte reagiren wird, wurde 1 Grm. zweifach-chromsaures Kali und 2 Grm. mit 15 Grm. Wasser verdünnter Schwefelsäure genommen und zu dieser Mischung das Product hinzugegeben. Die Reaction fing sogar bei gewöhnlicher Temperatur an; dennoch war zum Zweck ihrer Beendigung eine Erwärmung der Mischung nicht zu vermeiden. Nach einstündigem Erwärmen wurde die Mischung abgekühlt und mit Aether ausgezogen. Nach der Entfernung des letzteren wurde im Rückstande eine krystallinische Säure erhalten, welche zuerst in ein Ammoniaksalz und dann durch Versetzung mit Silbernitrat in ein Silbersalz verwandelt wurde.

Bei der Analyse des letzteren wurden folgende Resultate erhalten :

0,0505 Grm. des Salzes gaben 0,0328 Silber, was 64,95 pC. Ag entspricht.

Dieses Resultat zeigte mir, dass sich bei der Oxydation eine Säure bildet mit der Zusammensetzung der Bernsteinsäure, deren Silbersalz 65,06 pC. enthalten muss.

Bei Wiederholung der Oxydation in größerem Maßstabe wurde das Quantum der sich bildenden Bernsteinsäure bestimmt.

0,4 Grm. des Products wurden mit 2 Grm. zweifach-chromsaurem Kali und 3,5 Grm. vorher mit 35 Grm. Wasser verdünnter Schwefelsäure vier Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, die abgekühlte Mischung wurde ungefähr 10 Mal mit dem dreifachen Volum Aether ausgezogen. Alle Aetherauszüge wurden vereinigt und der Aether abdestillirt. Die nachgebliebene Bernsteinsäure war etwas grün gefärbt und wurde deshalb aus Aether umkrystallisirt. Auf diese Weise wurden 0,429 Grm. Bernsteinsäure erhalten.

Der Schmelzpunkt der erhaltenen Säure lag bei 180° und die Analyse ihres Silbersalzes ergab folgende Resultate:

0,9 Grm. des Salzes gaben 0,583 Silber, was 64,77 pC. Ag entspricht. Der Theorie nach muß das Silbersalz der Bernsteinsäure 65,06 pC. Ag enthalten.

Aus den angeführten Daten geht hervor, daß sich bei der Oxydation des Products Bernsteinsäure bildet und daß diese das alleinige Product der Reaction ist. In der That, wenn man für das Product der Reaction die Formel $C_4H_6O_2$ annimmt, so müßte sich 0,5488 Grm. Bernsteinsäure bilden; erhalten wurde aber 0,429 Grm., d. h. 78,17 pC. des theoretischen Quantums. Die fehlende Quantität kann, wie mir scheint, als unvermeidlicher Verlust beim Versuche betrachtet werden.

Auf diese Weise stimmt das Verhalten des bei der Reduction erhaltenen Products zu zweifach-chromsaurem Kali und Schwefelsäure mit der Annahme, daß das Product die Formel Nr. 1 oder 2 besitzt. Zwar läßt dieses Verhalten auch die Formeln Nr. 3 und 4 zu, aber die Unmöglichkeit dieser Annahme ist schon durch das Verhalten des Products zu Aetzbaryt und Aetzkalk bewiesen.

Oxydation des Products durch Salpetersäure. — 0,5775 Grm. der Substanz wurden bei Erwärmung auf dem

Wasserbade in einem hohen Becherglas mit Salpetersäure bearbeitet. Nach dem Entweichen der letzteren wurde der nachgebliebene krystallinische Rückstand im Exsiccator getrocknet und gewogen; erhalten wurde 0,24 Grm. Da aber der krystallinische Rückstand gelb gefärbt war, so wurde er noch einmal mit Salpetersäure übergossen, die Mischung auf dem Wasserbade eingedampft und der erhaltene Rest noch einmal gewogen; auf diese Weise wurde 0,1477 Grm. einer krystallinischen Substanz erhalten. Hieraus ist zu ersehen, dass in diesem Fall die Reaction nicht so rein, wie bei der Oxydation durch zweifach-chromsaures Kali und Schwefelsäure vor sich geht; denn sollte sie rein vor sich gehen, so müsste man aus 0,5775 Grm. der Substanz 0,7923 Grm. erhalten; erhalten wurde aber nach der ersten Wägung 0,24 Grm., nach der zweiten 0,1477 Grm.

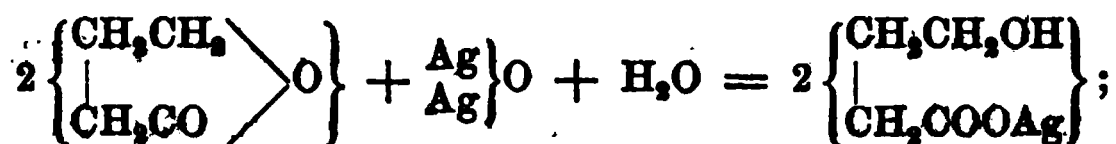
Der Schmelzpunkt der bei der Oxydation durch Salpetersäure erhaltenen Säure lag bei 180° :

Das aus letzterer in einer Quantität von 0,3025 Grm. bereitete Silbersalz ergab bei der Analyse 0,1965 Ag, was 64,95 pC. Ag entspricht; berechnet wurde für bernsteinsaures Silber 65,06 pC. Ag.

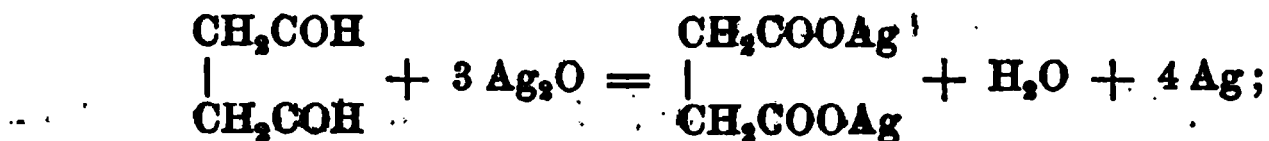
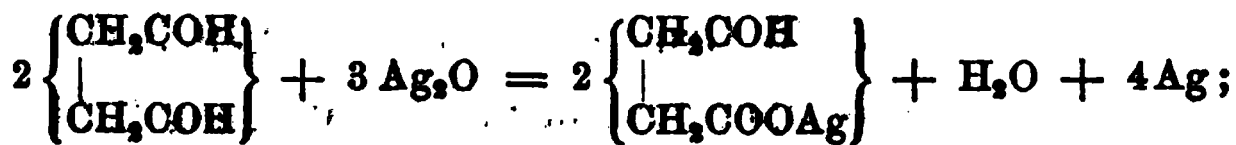
Also alle obenerwähnten Versuche benutzend kann man schliessen, dass das bei der Reduction des Succinylchlorids entstehende Product entweder Bernsteinsäurealdehyd, oder das Anhydrid der normalen Oxybuttersäure ist. Welches denn von beiden? Diese Frage zu lösen schienen mir folgende Reagentien im Stande zu sein: Silberoxyd, Jodwasserstoff und Phosphorchlorid. Ich studirte deshalb das Verhalten des Products zu den eben erwähnten Reagentien.

Verhalten des Products zu Silberoxyd. — Zum Studium dieser Reaction übergehend habe ich folgende theoretische Betrachtungen hinsichtlich der Einwirkung des Silberoxyds

auf das Anhydrid der Oxybuttersäure oder auf das Bernsteinsäurealdehyd benutzt. Sollte das erhaltene Product mit der ersten Verbindung identisch sein, so müßte sich bei der Einwirkung von Silberoxyd nur Oxybuttersäure allein bilden, was aus folgender Gleichung zu sehen ist :



wenn es aber als Bernsteinsäurealdehyd betrachtet werden muß, so müssen sich in diesem Falle entweder Bernsteinsäure, oder eine Aldehydosäure, oder schliesslich beide zusammen bilden, was durch folgende Gleichungen ausgedrückt werden kann :



Nach einer zweistündigen Erhitzung des Products mit Silberoxyd, wobei man an der inneren Wand des Kolbens die Bildung eines Silberspiegels bemerken konnte, wurde der Inhalt des Kolbens erkalten gelassen und vom Niederschlag abfiltrirt. Der Niederschlag, so wie die Lösung enthielten Salze organischer Säuren und wurden deshalb alle beide der Untersuchung unterworfen. Nach der Bearbeitung des im Wasser suspendirten Niederschlags mit Schwefelwasserstoff wurde die wässerige Lösung abfiltrirt und auf dem Wasserbade bis zur Trockne eingedampft. Die rückständige krystallinische Säure schmolz bei 180° und die Analyse ihres Silbersalzes ergab folgende Resultate :

0,126 Grm. des Salzes gaben 0,082 Silber, was 65,08 pC. Ag entspricht.

Da das bernsteinsaure Silber der Theorie nach 65,06 pC. Ag enthalten muß, so ist die aus dem ungelösten Silbersalz erhaltene organische Säure als Bernsteinsäure zu betrachten.

Das Silbersalz, welches sich in der wässerigen Lösung befand, wurde beim Verdampfen der letzteren unter dem Exsiccator in unbedeutlichen Krystallen erhalten. Die zuerst ausgeschiedenen Krystalle wurden von den zuletzt ausgeschiedenen gesondert gesammelt. Die Analysen dieses Silbersalzes ergaben folgende Resultate:

Erste Ausscheidung:

1. 0,3159 Grm. des Salzes gaben 0,2675 CO_2 und 0,091 H_2O .
2. 0,2268 Grm. des Salzes gaben 0,1165 Silber.

Zweite Ausscheidung:

3. 0,084 Grm. des Salzes gaben 0,043 Silber.
4. 0,1844 Grm. des Salzes gaben 0,094 Silber.

In Procenten:

	Gefunden				Berechnet nach der Formel CH_2COH CH_2COOAg
	1.	2.	3.	4.	
C	23,09	—	—	—	22,96
H	2,84	—	—	—	2,39
Ag	51,36	51,19	50,97	51,67	

Aus diesen Zahlen ist ersichtlich, dass das analysirte Salz die Zusammensetzung des Silbersalzes einer Aldehydosäure von der Formel CH_2COH hat.

Die auf diese Weise erhaltenen Resultate sprechen dafür, dass das von mir erhaltene Product Bernsteinsäurealdehyd ist.

Die auf diese Weise erhaltenen Resultate sprechen dafür, dass das von mir erhaltene Product Bernsteinsäurealdehyd ist.

Einwirkung des Jodwasserstoffs auf das Product.

Wenn das erhaltene Product das Anhydrid der Oxybuttersäure wäre, so müsste bei der Einwirkung von Jodwasserstoff Buttersäure entstehen; wenn es aber Bernsteinsäurealdehyd ist, so muss es entweder ohne Veränderung bleiben, oder irgend welche andere Producte geben, nur nicht Buttersäure.

Circa 2 Grm. des erhaltenen Products wurden mit rauchender Jodwasserstoffsäure in einem zugeschmolzenen Röhren

ungefähr fünf Stunden auf 140 bis 150° erhitzt. Nach dieser Operation war zwar der Inhalt des Rohres rothbraun gefärbt, dennoch konnte man, dem Augenscheine nach, diese Färbung mehr der von der hohen Temperatur erlittenen Zersetzung einer kleinen Quantität Jodwasserstoff zuschreiben. Nach dem Erkalten wurde das Rohr geöffnet, der Inhalt in einen Kolben übergegossen, mit dem zweifachen Volum Wasser verdünnt und bis zur Hälfte abdestillirt. Das Destillat und der Rückstand wurden gesondert mit Silberoxyd bearbeitet. Das sich dabei ausscheidende Jodsilber wurde abfiltrirt und die Filtrate im luftleeren Raum über Schwefelsäure eingedampft. Die Analysen dieser Salze ergaben folgende Resultate:

Silbersalz aus dem Destillate:

Erste Abscheidung:

0,2805 Grm. des Salzes gaben 0,1245 Silber, was 59,71 pC. Silber entspricht.

Zweite Abscheidung:

0,078 Grm. des Salzes gaben 0,037 Silber, was 50,68 pC. Ag entspricht.

Silbersalz aus dem Rückstande:

0,1575 Grm. des Salzes gaben 0,0805 Silber, was 51,11 pC. Ag entspricht.

Aus den erhaltenen Resultaten schloß ich, daß bei der Reaction sich Buttersäure nicht bildet, da ihr Silbersalz 55,38 pC. Silber enthalten muß. Diese Schlußfolgerung wurde noch durch die Krystallform des Silbersalzes unterstützt, so wie durch den Umstand, daß bei der Ausscheidung der freien Säure der charakteristische Geruch der Buttersäure nicht hervor trat. Mir schien, daß Jodwasserstoff unter oben-angegebenen Bedingungen auf das von mir erhaltene Product ohne Einwirkung blieb und daß das erhaltene Silbersalz als Resultat der Einwirkung des Silberoxyds auf das unveränderte Product betrachtet werden muß. Wenigstens sprechen die

bei den Analysen der Silbersalze erhaltenen Zahlen nicht dawider :

Gefunden :			
Im Silbersalze des Destillats		Im Silbersalze des Rückstandes	
Erste Ausscheidung	Zweite Ausscheidung		
59,9	50,68	51,11	
Berechnet :			
nach der Formel	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{COH} \\ \\ \text{CH}_3\text{COOAg} \end{array}$	nach der Formel	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{COOAg} \\ \\ \text{CH}_3\text{COOAg} \end{array}$
	51,67		65,06

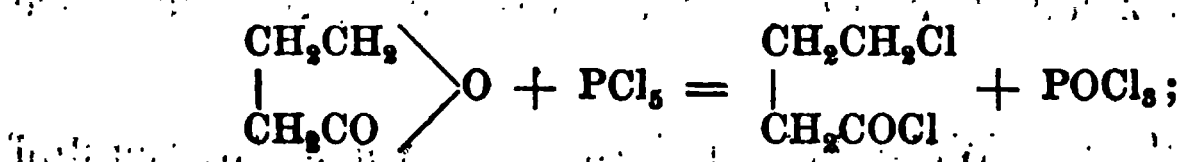
Allen angegebenen Zahlen gemäß kann man, wie mir scheint, schliessen, dass die zuerst ausgeschiedenen Krystalle aus dem Destillat das Silbersalz der Aldehydosäure, dem eine kleine Quantität bernsteinsaures Silber beigemischt ist, darstellen, während die zuletzt ausgeschiedenen Krystalle, so wie das Silbersalz aus dem Rückstande, Salze der Aldehydosäure sind.

Die auf diese Weise bei der Einwirkung von Jodwasserstoff auf das von mir erhaltene Product erlangten Resultate widersprechen nicht der Annahme, dass letzteres Bernsteinsäurealdehyd vorstelle. Berücksichtigt man die kürzlich publicirte Arbeit von Wislicenus *) „Ueber die synthetisch dargestellte Aethylenmilchsäure“, so muss man gestehen, dass das Verhalten des von mir erhaltenen Products zu Jodwasserstoff nicht als Beweis für die Annahme, mein Product sei Bernsteinsäurealdehyd, betrachtet werden kann. In der That hat Wislicenus bewiesen, dass die Aethylenmilchsäure unter Einwirkung von Jodwasserstoff nicht in Jodpropionsäure verwandelt wird. Hiernach müsste sich das von mir erhaltene Product, wenn es nur das Anhydrid der normalen Oxybuttersäure wäre, zu Jodwasserstoff ganz in derselben Weise verhalten wie die

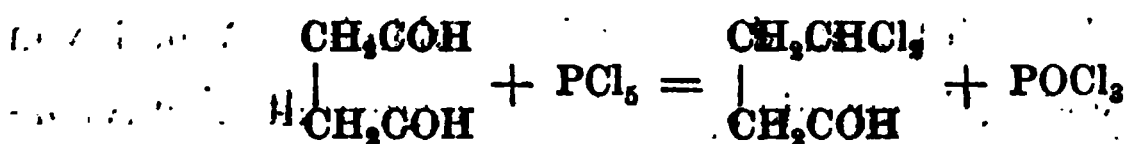
*) Diese Annalen 187, 253.

Aethylenmilchsäure, da erstere Verbindung das Anhydrid des echten Homologen der Aethylenmilchsäure ist. Wenn aber das ermittelte Product nicht in Jodbuttersäure verwandelt werden konnte, so wäre auch seine Umwandlung in Buttersäure undenkbar, da, meiner Meinung nach, erstere Umwandlung letzterer vorhergehen muß.

Einwirkung des Phosphorchlorids auf das Product. — Hinsichtlich des Umstandes, daß ich nur eine festgestellte Thatsache besitze, welche zur Bestimmung der Natur des von mir erhaltenen Products dienen könnte (nämlich sein Verhalten zu Silberoxyd), studirte ich auch sein Verhalten zu Phosphorchlorid. Wenn das von mir erhaltene Product das Anhydrid der Oxybuttersäure ist, so muß die Zersetzung nach folgender Gleichung vor sich gehen:



wenn es aber Bernsteinsäurealdehyd ist, so muß die Zersetzung nach der Gleichung:



stattfinden.

Ungefähr 3 Grm. des Products wurden mit Phosphorpentachlorid im Verhältnisse eines Molecüls auf ein Molecül des Products genommen. Bei gelindem Erwärmen wurde die Mischung flüssig. Diese Flüssigkeit wurde mit Wasser behandelt, der Destillation unterworfen und ungefähr die Hälfte abdestillirt. Um sich zu überzeugen, ob der Rückstand von der Destillation Chlorbuttersäure enthält, wurde er mit Natriumamalgam in Gegenwart von Salzsäure behandelt. Nach dieser Operation wurde die Flüssigkeit vom Quecksilber abgegossen und der Destillation fast bis zur Trockne unterworfen. Das

Destillat wurde mit Silberoxyd gesättigt, das ausgeschiedene Chlorsilber abfiltrirt und das Filtrat unter der Glocke der Luftpumpe eingedampft. Der auf diese Weise erhaltene sehr unbedeutende Rückstand konnte nicht buttersaures Silber sein, sowohl die Krystallform, als auch der Geruch, nach Hinzusetzen von Schwefelsäure, sprachen dagegen.

Die kleine Ausbeute des Silbersalzes zwang mich zur Annahme, daß das hauptsächlichste Product der Reaction sich im Destillat befindet. Ich untersuchte deshalb letztgenanntes Destillat. Es bestand hauptsächlich aus einer wässerigen Flüssigkeit, auf deren Oberfläche ölige Tropfen schwammen. Dieses Oel wurde mit Aether ausgezogen und nach der Entfernung des letzteren der Destillation mit einem Thermometer unterworfen. Der größte Theil ging zwischen 225 und 230° über. Nachdem dieser Theil besonders gesammelt worden, habe ich ihn der Analyse unterworfen mit der Absicht, wenn auch nur annähernde Anzeichen über dessen Natur zu erhalten. Die Analysen ergaben folgende Resultate :

1. 0,3107 Grm. der Substanz gaben 0,8675 CO₂ und 0,0855 H₂O.
2. 0,702 Grm. der Substanz gaben 1,2182 ClAg.

In Procenten :

C	32,25
H	3,06
Cl	42,92

Die ermittelten Zahlen erlauben, wie mir scheint, bis zu einem bestimmten Grade den Schlufs, daß das bei der Reaction entstehende Product wahrscheinlich unreinen Dichlorbuttersäurealdehyd oder dessen Hydrat vorstellte. Der Theorie nach müssen die eben genannten Verbindungen folgende Quantitäten Kohlenstoff, Wasserstoff und Chlor enthalten :

	CH ₂ CHCl ₂		2 { CH ₂ CHCl ₂ }		+ H ₂ O
	CH ₂ COH		{ CH ₂ COH }		
C	34,05		32,00		
H	4,25		4,66		
Cl	50,3		47,33		

Wenn auch das ermittelte Resultat über die Natur des Hauptproducts der Reaction keinen bestimmten Schluss ziehen läßt, scheint mir dennoch die Thatsache schon wichtig, daß bei der Einwirkung von Phosphorchlorid auf das Product der Reduction des Succinylchlorids kein Chlorbuttersäurechlorid entsteht, welches sich bilden müßte, wenn das Product das Anhydrid der Oxybuttersäure sein sollte.

Also auf Grund aller eben auseinandergesetzten Versuche glaube ich, daß wir das vollste Recht haben, mit Sicherheit zu behaupten, daß bei der Reduction des Succinylchlorids in ätherischer Lösung Bernsteinsäurealdehyd sich bildet.

Ich schreite nun zur Beschreibung der Untersuchung des trockenen Rückstandes, welcher erhalten wurde nach dem Ausziehen mit Aether der Producte der Einwirkung des Succinylchlorids mit Essigsäure auf das Natriumamalgam.

Der von einigen Darstellungen erhaltene Rückstand wurde in Wasser gelöst, die Lösung filtrirt und das Filtrat nach dem Zusatze eines großen Ueberschusses von Schwefelsäure fünf oder sechs Mal mit Aether ausgezogen. Aus den vereinigten Aetherauszügen wurde der Aether abdestillirt und das erhaltene Liquidum, nachdem die beim Erkalten der Flüssigkeit ausgeschiedenen Krystalle der Bernsteinsäure entfernt worden waren, der Destillation mit einem Thermometer unterworfen. Zuerst wurde bis 150° abdestillirt, wobei hauptsächlich Wasser und Essigsäure übergingen, dann wurde die Flüssigkeit abgekühlt, von den ausgeschiedenen Krystallen der Bernsteinsäure getrennt und noch einmal der Destillation unterworfen. Der zwischen 150 und 210° übergehende Theil wurde besonders gesammelt. Beim Fractioniren dieses Destillats wurde die zwischen 195° und 210° übergehende Portion gesammelt.

Nach der Bearbeitung derselben mit Wasser wurde die wässrige Lösung durch ein nasses Filtrum filtrirt, das Filtrat auf dem Wasserbade eingedampft und der fractionirten Destillation unterworfen. Beim Fractioniren wurde derjenige Theil gesammelt, welcher, beim Barometerstand 755,9 MM. bei 0°, zwischen 199 und 201° überging *).

Die Analysen dieser Portion ergaben folgende Resultate :

1. 0,1715 Grm. der Substanz gaben 0,3525 CO₂ und 0,113 H₂O.
2. 0,2705 Grm. der Substanz gaben 0,5525 CO₂ und 0,172 H₂O.

In Procenten :

	Gefunden		Berechnet nach der Formel C ₄ H ₆ O ₂
	1.	2.	
C	56,05	55,7	55,81
H	7,32	7,06	6,97

Die erhaltenen Resultate stimmen mit der Zusammensetzung des Bernsteinsäurealdehyds gut überein. Auch die Eigenschaften der erhaltenen Substanz waren die des Bernsteinsäurealdehyds.

Zum Schluss erlaube ich mir die bei meiner Untersuchung erhaltenen Hauptresultate kurz zusammenzufassen :

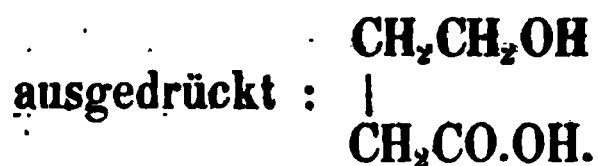
1. Bei der Reduction des Succinylchlorids in ätherischer Lösung durch Natriumamalgam und Essigsäure bildet sich

hauptsächlich Bernsteinsäurealdehyd : $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{COH} \\ | \\ \text{CH}_2\text{COH.} \end{array}$

2. Bei der Einwirkung von caustischen Basen auf das Bernsteinsäurealdehyd entsteht eine neue Oxybuttersäure, welche durch Jodwasserstoff nicht in Buttersäure verwandelt

*) Das Thermometer befand sich in den Dämpfen bis + 35°, die Temperatur beim Destillirapparate war 32°.

werden konnte und bei der Oxydation Bernsteinsäure liefert. Die Constitution dieser Säure wird durch folgende Formel



3. Bei der Einwirkung von zweifach-chromsaurem Kali und Schwefelsäure auf den Bernsteinsäurealdehyd, so wie bei der Einwirkung von Salpetersäure entsteht Bernsteinsäure; bei der Einwirkung von Silberoxyd auf dieselbe Verbindung entsteht neben der Bernsteinsäure wahrscheinlich eine Aldehyd-



4. Jodwasserstoff scheint auf den Bernsteinsäurealdehyd ohne Wirkung zu sein.

5. Bei der Einwirkung des Phosphorchlorids auf den Bernsteinsäurealdehyd wird in letzterem, wie es scheint, ein Atom Sauerstoff durch zwei Atome Chlor substituirt und auf diese Weise Dichlorbuttersäurealdehyd gebildet.

Kasan December 1873.



Beiträge zur Feststellung der Lagerungsformel der Allylverbindungen und der Acrylsäure;

von *Eduard Linnemann*,

der k. Akademie der Wissenschaften zu Wien vorgelegt in der Sitzung
am 9. October 1873.

(Eingelaufen den 21. December 1873.)

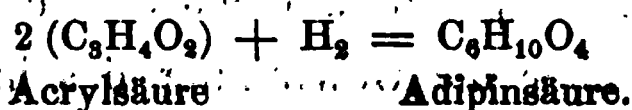
Erste Abtheilung.

Verhalten der Acrylsäure gegen aus saurer Lösung nascirenden Wasserstoff und gegen Oxydationsmittel.

Die Thatsache, dass die Acrylsäure beim Behandeln mit Natriumamalgam durch directe additionelle Aufnahme von einem Molecul Wasserstoff in Propionsäure übergeht, ist für die Feststellung der Natur des Anfangsgliedes der Acrylsäurereihe von einiger Wichtigkeit.

Von größerem Werthe wäre es gewesen, wenn sich bei der Acrylsäure die sogenannte „Pinakonreaction“ vollzogen hätte; d. h. wenn zwei Molecule Acrylsäure sich mit einem Molecul Wasserstoff zu verbinden im Stande wären.

Hier müsste eine Säure, von der Zusammensetzung der Adipinsäure entstehen:



Da zwei Adipinsäuren bekannt sind, welche beide synthetisch erhalten wurden, so dass man annehmen darf, die eine von beiden enthalte zweimal die Methylgruppe, die andere aber gar nicht; so wäre, falls die eine oder andere Adipinsäure unter diesen Umständen aus Acrylsäure darzustellen gewesen, ein gewichtiger Rückschluss auf die Lagerungsformel der Acrylsäure möglich geworden.

Da ich früher die Beobachtung gemacht, daß sich die Pinakonreaction besonders gerne in saurer Lösung vollzieht, so zog ich es vor, den Wasserstoff diesmal in saurer Lösung auf Acrylsäure einwirken zu lassen. Da ferner nach den Mittheilungen von Caspary und Tollens *) beim Behandeln von Bibrompropionsäure mit Zink und Schwefelsäure Acrylsäure erhalten wurde, dieselbe sich somit bei gewöhnlicher Temperatur in saurer Lösung nur schwierig mit Wasserstoff zu verbinden versprach, so schien es zweckmäfsig, die Einwirkung bei etwas erhöhter Temperatur vor sich gehen zu lassen.

Als ich eine Lösung von acrylsaurem Natron in einer am Rückflusskühler befindlichen Retorte durch 15 Stunden im kochenden Wasserbade mit Zink und Schwefelsäure behandelte, derart, daß durch stets erneuerten Zusatz kleiner Mengen von Schwefelsäure eine fortwährende schwache Gasentwicklung unterhalten wurde, hatte ich vollständigen Erfolg.

Unter diesen Umständen wurde zwar keine nachweisbare Menge von Adipinsäure gebildet, aber die in Anwendung gebrachte Acrylsäure war so vollständig in Propionsäure übergegangen, daß keine unveränderte Acrylsäure mehr nachgewiesen werden konnte.

Ehe ich zur näheren Beschreibung der erhaltenen Propionsäure, welche übrigens sich als völlig identisch mit der Propionsäure aus Propylalkohol erwies, übergehe, muß ich einige Angaben über die Gewinnung des in Verwendung gekommenen acrylsauren Natrons machen.

Für meine noch nicht beendete Untersuchung der Acrylsäure dient als Rohmaterial ein Natronsalz, welches durch Oxydation einer wässerigen Acroleinlösung mit Silberoxyd erhalten ist. Dieses rohe Natronsalz, welches alle bei ge-

*) Diese Annalen 167, 255.

nannter Oxydation entstehenden Säuren einschließt, enthält unter Anderem auch ein außerordentlich zerfließliches, selbst in kaltem absolutem Alkohol sehr leicht lösliches, beim Verdunsten der alkoholischen Lösung als „Schmiere“ bleibendes Natronsalz. Um dieses Salz zu isoliren, muß das rohe Natronsalz wiederholt mit beträchtlichen Mengen von kaltem absolutem Alkohol ausgezogen werden. Hierbei löst sich nun auch eine geringe Menge eines in kaltem absolutem Alkohol nur schwer löslichen Salzes mit auf, welches beim Verdunsten der alkoholischen Lösung sich successive ausscheidet und dann durch wiederholtes Waschen mit kleineren Mengen absoluten Alkohols rein erhalten werden kann.

Dieses Salz hat die Zusammensetzung des acrylsauren Natrons und alle Eigenschaften, wie solche in neuerer Zeit für dasselbe aus den Mittheilungen von Wislicenus^{*)} und Anderen bekannt geworden.

Dieses Salz diene zu den nachfolgenden Versuchen und es sei deshalb etwas näher beschrieben.

Aus mikroskopischen linsenförmigen Nadelchen bestehend, zerfließt es an mäßig trockener Luft nicht, wohl aber an feuchter Luft, oder unter einer Glocke neben Wasser gestellt. Es stellt eine weiße, leichte, lockere Salzmasse dar, deren wässerige Lösung fast farblos ist und nur einen Stich ins Gelbliche besitzt. Die kochend heiß vollkommen gesättigte wässerige Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer Gallerte, in der unter dem Mikroscope keine bestimmten Formen erkannt werden können. In kaltem absolutem 99 procentigem Alkohol ist das Salz nur wenig auflöslich, und eine kochend bereitete Lösung scheidet beim Erkalten nichts aus. Es ist also dieses Salz in kochendem absolutem Alkohol kaum merklich löslicher als in kaltem. Verdünnterer Weingeist löst es

^{*)} Diese Annalen 166, 2 und 24.

zwar reichlicher, 80 procentiger Weingeist sogar sehr leicht, aber auch hier tritt für keinen Concentrationsgrad die Erscheinung ein, daß beim Erkalten kochend bereiteter Lösungen etwas krystallisire. Verdunstet man eine Lösung des Salzes in 80 procentigem Weingeiste auf dem Wasserbade, bis sich auf dem zurückbleibenden Syrup ein Häutchen zeigt, so erstarrt der erkaltete Syrup beim Berühren sofort krystallinisch. Unter dem Mikroskope zeigen sich alsdann zu Gruppen vereinigte haar- und linsenförmige Nadeln.

Dieses Natronsalz ändert bei 250 C. sein Ansehen noch nicht; stärker erhitzt entläßt es aber zunächst etwas saure Dämpfe, bläht sich auf, wird grau und zersetzt sich dann unter theilweisem Schmelzen und unter starker Verkohlung und Aufblähen, indem brenzliche Producte abdestilliren.

Das Salz ist also ohne Zersetzung nicht schmelzbar. Mit trockener gasförmiger Jodwasserstoffsäure behandelt entsteht β -Jodpropionsäure, wie schon Wislicenus *) als charakteristisches Kennzeichen für acrylsaures Natron angegeben. Die gebildete Jodpropionsäure kann durch Schütteln mit Aether und Verdunsten der Lösung leicht erhalten werden.

Das über Schwefelsäure getrocknete Salz, gegläht und mit Schwefelsäure abgeraucht, enthielt 24,01 pC. Na, insofern 0,2745 Grm. Salz 0,2035 Na_2SO_4 lieferten; das acrylsaure Natron enthält 24,47 pC. Na.

Es geht hieraus zur Genüge hervor, daß das hier beschriebene Natronsalz identisch ist mit dem acrylsauren Natron, wie es von Wislicenus und Anderen seither beschrieben wurde. Erwähnen will ich noch, daß es sich auch gegen Metallsalze wie das acrylsaure Natron verhielt.

Ob die in diesem Natronsalze enthaltene Acrylsäure in jeder Beziehung identisch ist mit der bei 139,78° C. siedenden und bei +7° bis +8° C. schmelzenden, von mir bereits

*) Diese Annalen 166, 1 und 2.

kurz beschriebenen *) Acrylsäure, kann ich heute nach gerade an den Natronsalzen beobachteten und noch nicht erklärten Unterschieden noch nicht entscheiden.

Es schien deshalb aber auch erforderlich, die Genesis des zu den nachfolgenden Versuchen verwendeten Natronsalzes so ausführlich mitzutheilen.

Die Salze der Propionsäure sind in der letzten Zeit so gut untersucht worden und ihre Eigenschaften so wesentlich verschieden von den Eigenschaften der acrylsauren Salze, daß es mir möglich war, die nachfolgende Untersuchung mit nur 5 Grm. des oben beschriebenen acrylsauren Natrons durchzuführen.

Nachdem das acrylsäure Natron fünfzehn Stunden in Eingangs erwähneter Weise der Wirkung des nascirenden Wasserstoffs ausgesetzt gewesen, wurde mit Schwefelsäure übersättigt, bis zur Krystallisationsfähigkeit des Destillationsrückstandes abdestillirt, und die Mutterlauge sowie das Auskrystallisirte wiederholt unter Zusatz von Wasser destillirt, so lange bis die saure Reaction des Uebergehenden nur noch sehr schwach war.

Der Destillationsrückstand enthielt, wie schon erwähnt, keine Adipinsäure oder sonst eine isolirbare organische Substanz.

Das mit Soda neutralisirte und zur Trockne gebrachte saure Destillat wurde mit absolutem 99 volumprocentigem Alkohol ausgekocht. Hierbei blieb ein Rückstand, welchem von 80 procentigem Weingeist nur noch Spuren entzogen wurden, die nicht als acrylsaures Natron erkannt werden konnten. Der Rückstand bestand aus schwefelsaurem und kohlensaurem Natron, sowie kohlensaurem Zink.

Die im absoluten Alkohol kochend bereitete Lösung des erhaltenen Natronsalzes liefs beim Erkalten einen Theil des

*) Diese Annalen 168, 95.

Salzes auskrystallisiren. Die Mutterlauge enthielt nur noch Salz, welches mit dem auskrystallisirten vollkommen gleiche Eigenschaften besaß. Keine nachweisbare Menge des im absoluten Alkohol schwer löslichen acrylsauren Natrons war aufzufinden.

Das auskrystallisirte und das in der Mutterlauge befindliche Salz, zusammen etwas über 2 Grm. betragend, hatten völlig die Eigenschaften des propionsauren Natrons, wie ich mich durch einen genauen Vergleich dieses Salzes mit reinem, aus der früher beschriebenen *) Propionsäure dargestelltem Natronsalze überzeugt habe.

Aus der heiss gesättigten Lösung in absolutem Alkohol fällt das Salz in Form eines sandigen Pulvers aus, welches unter dem Mikroscope vereinzelte Nadeln oder linsenförmige Gebilde zeigt. Auch die beim Verdunsten der alkoholischen Lösung auf dem Wasserbade bleibende weisse glänzende Salzmasse und der beim Verdunsten der alkoholischen Lösung über Schwefelsäure bleibende Rückstand zeigen ähnliche mikroskopische Beschaffenheit. Die linsenförmigen Nadeln sind hier jedoch vorzugsweise zu Kugeln vereinigt. Beim Verdunsten der wässerigen Lösung über Schwefelsäure vereinigen sich diese Nadeln zu Dendriten.

Das Salz zerfließt an feuchter Luft oder neben Wasser unter eine Glocke gestellt rasch, wird jedoch an trockener Luft eben so rasch wieder fest.

Beim Erhitzen schmilzt das durch Schmelzen zuvor völlig entwässerte Salz bei 230° C. noch nicht, bei höherer Temperatur jedoch ohne Zersetzung zu einer fast farblosen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer faserig krystallinischen, seideglänzenden, leicht zerreiblichen Masse erstarrt. Nur bei sehr starkem Erhitzen des geschmolzenen Salzes findet etwas Verkohlungs statt.

*) Diese Annalen 161, 216.

Das reine propionsaure Natron verhält sich in allen Stücken ganz gleich.

Die Löslichkeit in kochendem absolutem Alkohol ergab sich wie folgt:

27,6485 Grm. kochend bereiteter Lösung, des zuvor geschmolzenen Salzes ließen beim Abkühlen 0,2565 (bei 100° C. getrocknetes) Salz auskrystallisiren. Die bei + 20° C. filtrirte Mutterlauge enthielt auf 22,549 Grm. Lösung 0,5220 Salz.

1 Theil Salz erfordert 30 Theile kochenden absoluten Alkohol.

1 Theil Salz erfordert 42 Theile absoluten Alkohol von + 20° C., 28 pC. des Salzes fallen beim Abkühlen aus.

Ein Gegenversuch mit reinem propionsaurem Natron ergab, insofern

11,8275 Grm. kochend filtrirter Lösung 0,332 Salz hinterließen und 12,5 kochend bereiteter Lösung 0,1185 beim Abkühlen fallen ließen, daß 1 Theil Salz 34 Theile kochenden absoluten Alkohol erfordert, und daß circa 28 pC. des Gelösten beim Erkalten auskrystallisiren.

Diese Zahlen stimmen mit Anbetracht der Versuchsfehler, die nicht zu umgehen sind, gut überein.

Das zweimal aus kochendem absolutem Alkohol umkrystallisirte und über Schwefelsäure getrocknete Salz enthielt 23,43 pC. Na, insofern 0,1745 Grm. Salz 0,1316 geschmolzenes Na₂SO₄ lieferten. Propionsaures Natron verlangt 23,95 pC. Na.

Das beschriebene Natronsalz lieferte beim Behandeln mit gasförmiger Jodwasserstoffsäure keine Jodpropionsäure, was als Beweis für die Abwesenheit jeder Spur von Acrylsäure dienen kann.

Nachdem so die Ueberzeugung gewonnen war, daß das untersuchte Natronsalz von dem ursprünglich in Anwendung gekommenen acrylsauren Natron verschieden war und sich als propionsaures Natron erwiesen, wurde aus dem Natronsalze die Säure wieder mit Schwefelsäure abgeschieden und in das für die Propionsäure so bezeichnende basische Bleisalz übergeführt.

Ich habe dieses Salz früher beschrieben *) und auch den Weg angegeben, wie man es darstellt. Es charakterisirt sich

*) Diese Annalen 161, 223.

dadurch, daß es in kaltem Wasser leicht löslich ist, und daß die kalt gesättigte Lösung beim Kochen das Salz fast vollständig wieder ausfallen läßt.

Indem ich mit der aus Acrylsäure gewonnenen Propionsäure ganz so wie früher beschrieben verfuhr, erhielt ich auch ganz das gleiche Resultat.

Das erhaltene, in kochendem Wasser unlösliche und heiß abfiltrirte Bleisalz enthielt nach dem Trocknen über Schwefelsäure 77,2 pC. Pb, insofern 0,4010 Grm. Salz nach dem Abglühen mit Salpetersäure 0,3339 geschmolzenes Bleioxyd lieferten.

Die früher von mir angegebene Formel des basisch-propionsauren Bleis verlangt 74,2 pC. Pb. Ich habe mich jedoch seither überzeugt, daß es schwer ist, das Salz von constantem Bleigehalte zu gewinnen, ohne daß dies auf seine hauptsächlichsten Eigenschaften, die Löslichkeit in kaltem und die Schwerlöslichkeit in kochendem Wasser, einen Einfluss hätte.

Aus dem so abgeschiedenen basischen Bleisalze wurde nun mittelst Schwefelwasserstoff die Säure abermals in Freiheit gesetzt und durch längeres Kochen mit überschüssigem Silberoxyd in das Silbersalz übergeführt.

Dieses wurde nach dem Krystallisiren ganz vom gewöhnlichen Ansehen eines sehr reinen propionsauren Silbers erhalten, Eigenschaften und Zusammensetzung stimmten gleichfalls überein.

Das Salz *b* war aus der Mutterlauge von Salz *a* erhalten. Zur Verbrennung diente der Rest beider Salze. Die Silberbestimmung wurde durch Erhitzung vorgenommen, wobei das Salz ohne Verpuffung zusammensinterte und sich zersetzte.

Die Analyse des über Schwefelsäure getrockneten Salzes ergab :

a) 0,2102 Grm. Salz hinterließen 0,1257 Ag.

b) 0,1540 Grm. Salz hinterließen 0,0920 Ag.

a + *b*) 0,5155 Grm. gaben 0,3700 CO₂ und 0,1230 H₂O.

	Berechnet		Gefunden
C	19,88	a + b)	19,57
H	2,76		2,86
Ag	59,66	a)	59,80
		b)	59,74.

Die Löslichkeitsbestimmung wurde so ausgeführt, daß das mit wenig Wasser fein zerriebene Salz unter häufigem Umschütteln 24 Stunden in verkorkten Gefäßen stehen blieb. Nach dem Abfiltriren wurde der Silbergehalt als Chlorsilber bestimmt. Bei einer neuerlichen Controlbestimmung mit synthetisch dargestelltem propionsaurem Silber wurde gerade so verfahren.

I. Aus Acrylsäure erhaltenes propionsaures Silber :

12,2030 Grm. bei $+ 28^{\circ}$ C. gesättigter Lösung gaben 0,0753 AgCl.

1 Theil propionsaures Silber erfordert bei $+ 24^{\circ}$ C. 118 Theile Wasser.

II. Synthetisch dargestelltes propionsaures Silber (aus reiner Propionsäure) *) :

29,0200 Grm. bei $+ 24^{\circ}$ C. gesättigter Lösung gaben 0,1991 AgCl.

1 Theil propionsaures Silber erfordern bei $+ 24^{\circ}$ C. 115 Theile Wasser.

Früher wurde gefunden **) :

1 Theil propionsaures Silber erfordert bei $+ 18^{\circ}$ C. 119 Theile Wasser.

Diese Zahlen stimmen innerhalb der Genauigkeitsgrenzen derartiger Bestimmungen hinreichend überein.

Noch soll bemerkt werden, daß das reine acrylsaure Silber nach meinen Beobachtungen bei $+ 15^{\circ}$ C. circa 100 Theile Wasser zur Lösung erfordert, also nicht ganz unbedeutend löslicher ist.

Aus den vorliegenden Versuchen geht mit Sicherheit hervor :

*) Diese Annalen **161**, 221.

) Dasselbst **161, 222.

I. „Dafs die auf die Temperatur des kochenden Wasserbades gebrachte Acrylsäure beim Behandeln mit Schwefelsäure und Zink bis auf die kleinste Menge ein Molecul Wasserstoff aufnimmt.“

II. „Dafs die so aus Acrylsäure entstehende Propionsäure in jeder Beziehung identisch ist mit der bis jetzt bekannten normalen Propionsäure.“

Wenn demnach Caspary und Tollens*) am Schlusse ihrer Untersuchung über die „ β -Bibrompropionsäure und deren Umwandlung in Acrylsäure“ zu dem Endresultate kommen: „Mit Zink und Schwefelsäure geht die Acrylsäure nicht in Propionsäure über“, so hat dies nur seine Gültigkeit für *kurze Berührung bei mittlerer Temperatur.*“

Ob indessen die Acrylsäure selbst bei mittlerer Temperatur nicht dennoch durch das genannte Hydrogenisationsmittel in Propionsäure übergeführt wird, wenn die Berührung nur hinreichend lang andauert, hat der Versuch bis jetzt noch nicht entschieden. Diese Frage ist vorderhand noch offen.

Die Bildung der Propionsäure, einer einmal die Methylgruppe enthaltenden Substanz aus Acrylsäure und nascirendem Wasserstoffe, ist für die Lagerungsformel letzterer Säure nicht ohne Bedeutung.

Zunächst wird die Acrylsäure durch diese Reaction genau in dieselbe Beziehung zur Propionsäure gebracht, wie diese sich zwischen Crotonsäure und normaler Buttersäure ergab. Man wird verführt, aus Analogie zu schliessen, die Acrylsäure enthalte die Methylgruppe.

Für die Annahme der Präexistenz der Methylgruppe in der Acrylsäure sprachen denn auch die bis jetzt vorliegenden Angaben über die Oxydationsproducte der Acrylsäure.

*) Diese Annalen **167**, 257.

Redtenbacher *) giebt an, daß aus der Acrylsäure nicht nur bei Oxydation mit Salpetersäure, sondern auch durch andere energische Oxydationsmittel, ja schon beim langen Stehen mit wässerigem Kali „Essigsäure und Ameisensäure“, respective die Oxydationsproducte letzterer entstehen.

Wenn das Nichtauftreten der Essigsäure bei Oxydation des Allylalkohols **), des Jodallyls ***) und des Acroleins †) als Beweis dafür dient, daß die genannten Allylderivate die Methylgruppe nicht enthalten; so mußte das Auftreten von Essigsäure bei Oxydation der Acrylsäure eben so entscheidend für Präexistenz der Methylgruppe in der Acrylsäure sprechen.

Da Redtenbacher der Oxydation der Acrylsäure mit Salpetersäure erwähnt, von der Chromsäure als Oxydationsmittel speciell nicht spricht und gerade das Verhalten der Allylderivate gegen Chromsäure entscheidend war; so untersuchte ich zunächst das Verhalten der Acrylsäure gegen Chromsäure.

1) Oxydation des acrylsauren Natrons durch Chromsäure.

a) 2 Grm. des oben beschriebenen acrylsauren Natrons, 5 Grm. saures chromsaures Kali, 10 Grm. concentrirte Schwefelsäure und 100 Grm. Wasser wurden 1½ Stunde am Rückflusskühler gekocht. Die Lösung färbte sich nur langsam grün, die Oxydation erfolgte schwierig. Man setzte nun Wasser zu, destillirte die flüchtige Säure ab, kochte das saure Destillat anhaltend mit überschüssigem Silberoxyd, um vorhandene Ameisensäure zu zerstören, filtrirte ab und brachte das Silbersalz zur Krystallisation. Es wurde ein beim Erhitzen

*) Diese Annalen 47, 34.

**) Daselbst 159, 101 (Rinne und Tollens).

***) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 6, 388 (Kekulé).

†) Diese Annalen, Suppl. 2, 117 (Claus).

verpuffendes Salz erhalten, welches nichts Anderes als „reines acrylsaures Silber“ war.

1. 0,1890 Grm. hinterließen 0,1135 Ag = 60,05 pC. Ag.

2. 0,1350 Grm. hinterließen 0,0810 Ag = 60,00 pC. Ag.

Acrylsaures Silber verlangt 60,33 pC. Ag.

Die flüchtige Säure war also im vorliegenden Falle noch unveränderte Acrylsäure. Essigsäure hätte sich höchstens etwa noch in der Mutterlauge des analysirten Silbersalzes vorfinden können. Es wurde deshalb diese Mutterlauge bei einem zweiten Versuche, der angestellt wurde, um etwa gebildete Essigsäure möglichst von der noch unzersetzten Acrylsäure zu trennen, mit verarbeitet.

b) 4 Grm. acrylsaures Natron, 10 Grm. saures chromsaures Kali, 20 Grm. concentrirte Schwefelsäure und 100 Grm. Wasser wurden eine Stunde am Rückflusskühler gekocht. Diefsmal färbte sich die Chromsäurelösung bei stärkerer Concentration etwas rascher grün, dennoch war ein nicht unbedeutlicher Theil der Acrylsäure unoxydirt geblieben. Die erhaltene flüchtige Säure wurde wieder zunächst mit überschüssigem Silberoxyd gekocht, hierauf die Silbersalzlösung mit Soda gefällt, das Ganze zur Trockne verdampft und mit etwas kochendem absolutem Alkohol ausgezogen. Wäre unter dem Verdunstungsrückstand essigsaures Natron gewesen, so hätte diefs nun vorzugsweise in Lösung gehen müssen, und ein aus dem Gelösten bereitetes Silbersalz hätte mehr oder weniger den Silbergehalt des essigsauren Silbers zeigen müssen. Es wurden also sowohl aus dem in kochendem absolutem Alkohol Gelösten, wie aus dem darin unlöslichen Rückstande Silbersalze bereitet. Beide erwiesen sich als reines acrylsaures Silber, und somit war die Gegenwart der Essigsäure bestimmt ausgeschlossen.

Das Silbersalz aus dem in Alkohol gelösten Natronsalze enthielt 60,29 pC. Ag, insofern 0,2015 Grm. Salz 0,1215 Ag hinterließen; das andere Silbersalz enthielt 60,02 pC. Ag, insofern

0,1770 Grm. Salz 0,1065 Ag hinterließen. Das acrylsäure Silber verlangt 60,38 pC. Ag.

Aus diesen Versuchen folgt :

I. „Die Acrylsäure wird nur schwierig von Chromsäure oxydirt.“

II. „Die Acrylsäure liefert bei Oxydation mit Chromsäure keine Essigsäure.“

III. Die Acrylsäure wird auch bei längerem Kochen mit überschüssigem Silberoxyd nicht, oder kaum merklich oxydirt, gewiss entsteht dabei aber keine Essigsäure.“

Angesichts dieser Erfahrungen war es nun geboten, das Verhalten der Acrylsäure nicht nur gegen Salpetersäure, sondern auch gegen Kali zu controliren. Das verwendete acrylsäure Natron war dasselbe, welches zu allen anderen Versuchen diente.

2) *Oxydation der Acrylsäure mittelst Salpetersäure.*

Vermischt man 3 Grm. acrylsäures Natron mit 10 CC. rauchender Salpetersäure, so findet bei gewöhnlicher Temperatur kaum bemerkbare Einwirkung statt. Erhitzt man jedoch nur gelinde, so tritt plötzlich eine heftige Reaction ein, die indessen bald verlaufen ist. Mit dieser Reaction ist die eigentliche Oxydation der Acrylsäure auch beendet, und bedarf es nur noch einigemal gelinde zu erwärmen, um etwas nachzuhelfen. Die ganze Reaction wurde am Rückflusskühler bei guter Kühlung vorgenommen. Um etwa vorhandene flüchtige Säure zu erhalten wurde nun mit Wasser versetzt und so lange abdestillirt, bis der Destillationsrückstand von Neuem salpetrige Säure zu entwickeln anfang. Das schwach saure Destillat wurde mit überschüssigem Silberoxyd gekocht, worauf aus der ziemlich stark eingeeengten Silberlösung ein in kleinen, isolirten, glänzenden, gelblichweißen Nadeln anschießendes

Salz, aber nur in geringer Menge, erhalten werden konnte. Es stellte sich als salpetrigsaures Silber heraus.

Im sauren Destillate war somit weder unveränderte Acrylsäure, noch eine flüchtige Fettsäure vorhanden.

Das eigentliche, in reichlicher Menge vorhandene Oxydationsproduct der Acrylsäure ist im Destillationsrückstande. Neutralisirt man diesen theilweise mit Kali, so erhält man mit essigsaurem Silber, essigsaurem Blei, essigsaurem Kupfer, Baryt und Kalk amorphe Niederschläge. Der Silberniederschlag färbt sich sehr leicht braun am Lichte, und aus einem derartig bereits veränderten Niederschlage wurde durch Schwefelwasserstoff eine syrupartige, nicht flüchtige, in Alkohol leicht lösliche Säure abgeschieden. Noch muß bemerkt werden, daß, wenn man den noch nicht neutralisirten Destillationsrückstand mit salpetersaurem Silber versetzt, ein weißer Niederschlag erhalten wird, der sich als oxalsaures Silber erwies. Die Menge desselben war jedoch äußerst gering.

Ich werde auf das Hauptoxydationsproduct der Acrylsäure durch Salpetersäure bei einer späteren Gelegenheit zurückkommen; so viel ergibt sich aber aus den vorstehenden Versuchen zur Zeit bereits als sicher, daß :

„Die Acrylsäure durch erwärmte, concentrirte Salpetersäure leicht oxydirt wird, und daß dabei keine Essigsäure entsteht.“

3) *Verhalten des acrylsauren Natrons gegen wässeriges und schmelzendes Kali.*

Nach Redtenbacher wird die Acrylsäure bei längerem Stehen mit wässerigem Kali durch den Sauerstoff der Luft leicht zu Essigsäure und Ameisensäure oxydirt.

Von der Meinung ausgehend, daß recht günstige Bedingungen für eine solche Oxydation obwalteten, erwärmte ich 3 Grm. acrylsaures Natron durch 10 Stunden mit 10 Grm.

Kali und 50 Grm. Wasser auf dem kochenden Wasserbade in flacher Schale an offener Luft. Während dieser Zeit wurde das abdunstende Wasser in der Schale häufig ersetzt. Am Ende dieser zehnstündigen Erhitzungsperiode war das Kali größtentheils in kohlensaures Salz übergegangen und die Lösung hatte eine schwach braune Farbe angenommen.

Die Masse wurde nun mit Schwefelsäure übersättigt und abdestillirt. Das äußerst schwach sauer reagirende Destillat reducirte sich beim Kochen mit Silberoxyd nicht, was schon die Abwesenheit von Ameisensäure bewies.

Die vom Silberoxyd abfiltrirte Lösung enthielt nur so wenig Salz, daß selbst aus den letzten Mengen der eingedunsteten Lösung nur zwei etwa erbsengroße kugelige Aggregate krystallisirten Salzes erhalten werden konnten. Eine kleine Menge hiervon erhitzt verpuffte, der Rest mit gasförmiger Jodwasserstoffsäure behandelt und mit Aether extrahirt, lieferte alsdann einen Verdunstungsrückstand, der unter dem Mikroscope deutlich die sechsseitigen Blättchen der β -Jodpropionsäure erkennen liefs.

Diese geringe Menge Silbersalz rührte somit von nichts Anderem als einer geringen Menge unveränderter Acrylsäure her.

Vorstehender Versuch über das Verhalten der Acrylsäure gegen wässeriges Kali und Luft bei der Temperatur des kochenden Wasserbades ergab also, daß die Acrylsäure zwar rasch verschwindet (das entstehende Product werde ich später beschreiben), daß aber hierbei „weder Essigsäure noch Ameisensäure entsteht.“

Ich habe nur noch hinzuzufügen, daß ich beim Schmelzen von acrylsaurem Natron mit Kalihydrat nicht glücklicher war. Es gelang mir nicht, die Bildung von Essigsäure oder Ameisensäure nachzuweisen.

Als ich in 15 Grm. eben geschmolzenes Kalihydrat unter Umrühren rasch 3 Grm. acrylsaures Natron eintrug, fand starke Verkohlung und Gasentwicklung statt. In der Schmelze war aber auch keine Spur einer flüchtigen Säure vorhanden.

Die seit Decennien in allen Lehrbüchern figurirende Gleichung :



ist demnach thatsächlich „grundfalsch.“

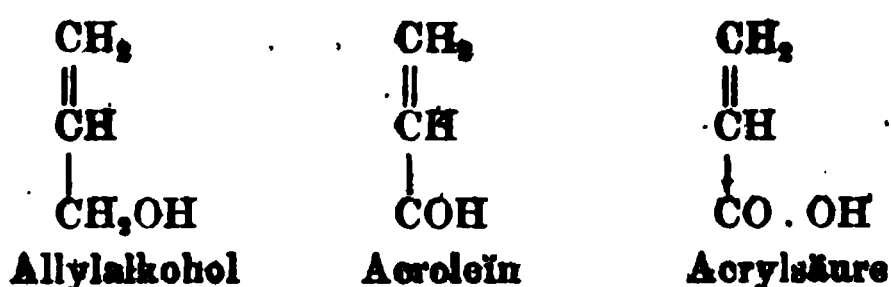
Die Resultate meiner Untersuchung über die Oxydationsproducte der Acrylsäure widersprechen also gänzlich allen Angaben Redtenbacher's über Bildung von Essigsäure und Ameisensäure aus Acrylsäure.

Die Angaben Redtenbacher's lassen sich nur erklären, wenn es entweder eine zweite isomere Acrylsäure giebt, in welcher die gewöhnliche aus Acrolein entstehende Acrylsäure unter Umständen übergehen kann, welche bei Oxydation Essigsäure und Ameisensäure liefert und welche Redtenbacher unter Händen gehabt hätte; oder wenn man die Vermuthung zulässt, dass Redtenbacher theilweise seine Untersuchung über Acrylsäure nicht mit Acrylsäure, sondern mit einer ursprünglichen Mischung von Essigsäure und Ameisensäure durchgeführt hat. Bei wiederholter Lectüre der Redtenbacher'schen Arbeit, und wenn man derselben alles bis jetzt über Acrylsäure Bekannte entgegenhält, scheint die letztere Annahme die wahrscheinlichere.

Die eigentliche Fehlerquelle könnte möglicherweise darin gesucht werden, dass Redtenbacher eine gröfsere Menge seines Acroleins nicht durch Destillation aus Glycerin, wie es jetzt ausschliesslich geschieht, sondern durch Destillation verschiedener Fette darstellte.

Da die Acrylsäure nach den vorstehenden Versuchen unter keiner Bedingung bei ihrer Oxydation Essigsäure liefert, so verhält sie sich somit dem Allylalkohol und dem Acrolein conform. In Consequenz dessen ist zur Stunde kein Grund vorhanden, die Präexistenz der Methylgruppe in der Acrylsäure anzunehmen, obgleich die Möglichkeit, daß die drei genannten Körper dennoch die Methylgruppe, aber in einer Complication, welche die Oxydation derselben zu Essigsäure nicht gestattet, enthalten, noch nicht ganz ausgeschlossen werden kann.

Die drei Tollens'schen Formeln :



stehen also in der erwähnten, auf die Oxydationsversuche basirten Annahme der Nichtexistenz der Methylgruppe in Einklang. Sehr vieles in dem Verhalten der drei Körper läßt sich, wie Tollens hervorhebt, mit den verzeichneten Formeln in Uebereinstimmung bringen. Was diese Formeln aber nicht zum Ausdruck bringen, ja was dieselben geradezu entstellen, das ist das thatsächliche gegenseitige Verhältniß, in welchem diese Körper zu einander stehen.

Nach den Tollens'schen Formeln wäre dieses Verhältniß genau dasselbe, wie zwischen einem normalen Alkohole, seinem Aldehyde und seiner Säure. Dieses Verhältniß besteht nun thatsächlich durchaus nicht.

Zunächst zeigt das Acrolein in seinem Verhalten gegen saures schwefligsaures Kali und Ammon durchaus nicht das Verhalten eines Aldehyds, wie schon Wislicenus*) hervorhob.

*) Diese Annalen 106, 54.

Ferner geht das Acrolein bei Oxydation mit Chromsäure, wie Claus zeigte, nicht in Acrylsäure über, welche selbst doch, wie ich in dem Vorliegenden fand, von Chromsäure nur langsam und schwierig oxydirt wird. Alle wirklichen Aldehyde liefern bei Oxydation mittelst Chromsäure mit Leichtigkeit die zugehörige Säure; entstünde demnach bei Oxydation des Acroleins mit Chromsäure Acrylsäure, so müßte die Gegenwart dieser durch Chromsäure nur schwierig weiter zu oxydirenden Säure wenigstens zur Gewissheit nachweisbar sein. Diefs ist aber nicht der Fall.

Endlich liefert der acrylsaure Kalk beim Erhitzen mit ameisensaurem Kalk durchaus kein Acrolein. Von dieser Thatsache kann man sich des furchtbaren Acroleingeruches wegen leicht überzeugen. Mischt man acrylsäuren und ameisensauren Kalk nach geeigneten Verhältnissen und destillirt, so treten wohl empyreumatische Producte und Gerüche auf; von dem furchtbaren Acroleingeruch jedoch ist keine Spur zu bemerken. Man kann hier füglich auf Grundlage dieser bloßen Geruchsreaction behaupten, daß kein Acrolein entsteht.

Die Acrylsäure läßt sich somit durch jene Reaction, durch welche alle einbasischen Säuren vom Baue der Fettsäuren sich in ihre Aldehyde zurückführen lassen, nicht in Acrolein umwandeln, und wir müssen den Schluss ziehen: „daß das Acrolein entweder nicht das wahre Aldehyd der Acrylsäure ist; oder daß der einen von beiden Substanzen bestimmt jene von den normalen Fettsubstanzen abgeleitete Formel, wie sie Tollens zum Ausdrucke bringt, mangelt; oder endlich, daß überhaupt weder das Acrolein noch die Acrylsäure, sei es den Aldehyden, sei es den Fettsäuren analog constituirt sind.“

Durch den bloßen Geruch nämlich läßt sich nicht feststellen, ob bei trockener Destillation von acrylsaurem und

ameisensaurem Kalke nicht am Ende doch ein, freilich vom Acrolein verschiedenes, wirkliches, der Acrylsäure zugehöriges Aldehyd entsteht.

Wahrscheinlich ist diese Vermuthung nicht, aber der Versuch muß doch erst hier entscheiden.

So viel aber ist heute schon gewiß, daß die Tollens'schen Formeln zum Mindesten für das Acrolein oder für die Acrylsäure, am Vorsichtigsten aber für Beide, zum Gebrauche nicht empfohlen werden können, da sie „thatsächlich Falsches ausdrücken.“

Wenn demnach Tollens *) den Ausspruch thut: „somit sind (nach Entdeckung der Methylgruppe im Cyanallyl durch Kekulé) die letzten Zweifel in Hinsicht der Allylfrage beseitigt“, so glaube ich der entgegengesetzten Anschauung Ausdruck verleihen zu müssen, wenn ich, gestützt auf die vorliegenden Versuche, meine Meinung dahin ausspreche, daß die Frage der Lagerungsformel des Allylalkohols, des Acroleins und der Acrylsäure noch lange nicht spruchreif ist, und daß es vor Allem noch an den nöthigen Studien über diese Körper fehlt.

Brünn, Juli 1873.

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **6**, 519.

Beiträge zur Geschichte des Orcins.

IV. Ueber die Jodderivate des Orcins;

von John Stenhouse.

Eine vorläufige Notiz über diese Verbindungen erschien schon in den *Chemical News* 26, 279 und im Folgenden theile ich eine ausführliche Beschreibung meiner Experimente mit.

Im Jahre 1864 veröffentlichte ich *) einen Bericht über ein krystallisirtes Trijodorcin, welches ich durch Fällung einer wässerigen Orcinlösung mit einer Lösung von Jodmonochlorid erhalten hatte; ein anderes Jodderivat des Orcins durch diesen Proceß darzustellen gelang mir nicht. Ich hielt es indess für wahrscheinlich, daß die von Hlasiwetz auf der Versammlung der Naturforscher und Aerzte in Innsbruck mitgetheilte Methode **) zur Darstellung der niederen Substitutionsproducte des Orcins dienen könne. Dieß fand ich bestätigt, denn bei der Behandlung einer ätherischen Lösung von gleichen Moleculargewichten Jod und Orcin mit gefällttem trockenem Quecksilberoxyd trat rasch Entfärbung und Bildung von Monojodorcin ein. Nachdem der Aether abdestillirt war, wurde der Rückstand aus Benzol krystallisirt, um das Monojodorcin von einem nicht krystallisirenden Oele zu trennen. Zur Beseitigung einer geringen Menge hartnäckig adhäreirenden Jodquecksilbers wurde das aus Benzol krystallisirte Jodorcin aus einer verdünnten wässerigen Lösung von Jodkalium umkrystallisirt. Um eine solche Umkrystallisation aus Jodkaliumlösung zu umgehen, fand ich es rathsam, an Stelle des von Hlasiwetz ursprünglich angewandten Quecksilberoxyds Bleioxyd anzuwenden.

Monojodorcin, $C_7H_7JO_2$. — Man löst 1 Theil reines trockenes Orcin in 6 Theilen Aether, fügt 2 Theile Jod hinzu und schüttelt bis alles Jod gelöst ist; trägt man nun unter fortgesetztem Schütteln nach und nach in kleinen Portionen neue Theile sehr fein gepulvertes Bleioxyd (Bleiglätte) in die ätherische Lösung ein, so erfolgt heftige Einwirkung der Substanzen unter Wärmeentwicklung und die Farbe des Jods verschwindet. Nachdem man den Aether abdestillirt hat, extrahirt man den Rückstand mit heißem Benzol, aus welchem

*) *Journal Chem. Soc.* 17, 327.

**) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* 2, 551.

sich alsdann das Monojodorcine beim Erkalten in Krystallen abscheidet. Zur vollständigen Reinigung genügt ein dreimaliges abwechselndes Umkrystallisiren aus Wasser und aus Benzol. Da das Monojodorcine sich in wässeriger Lösung beim Kochen theilweise zersetzt, so muß ein längeres Kochen der wässerigen Lösung gelegentlich des Umkrystallisirens möglichst vermieden werden.

Das Monojodorcine krystallisirt in farblosen Prismen, die bei $86,5^{\circ}$ schmelzen, bei höherer Temperatur sich aber unter Entwicklung violetter Joddämpfe zersetzen. Concentrirte Schwefelsäure ist in der Kälte fast ohne Wirkung auf das Monojodorcine, während in der Wärme Zersetzung unter Freiwerden von Jod eintritt. Warme Salpetersäure bewirkt unter Entwickeln von Jod- und salpetrigen Dämpfen gleichfalls Zersetzung des Jodorcins. Dasselbe löst sich nur wenig in kaltem, aber leicht in heißem Wasser, Aether und heißem Alkohol, weniger leicht in Benzol und heißem Petroleum, aus welchem es beim Erkalten fast vollständig wieder auskrystallisirt; in Schwefelkohlenstoff löst es sich wenig. Es ist gänzlich frei von dem das reine Orcine charakterisirenden adstringirenden Geschmacke.

Im Vacuum getrocknet ergab die Analyse des Jodorcins die folgenden Resultate:

I. 0,332 Grm. Substanz gaben 0,311 Jodsilber.

II. 0,256 Grm. Substanz gaben 0,314 Kohlensäure und 0,067 Wasser.

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C ₇	84	33,60	—	33,44
H ₇	7	2,80	—	2,90
J	127	50,80	50,63	—
O ₂	32	12,80	—	—
	250	100,00.		

Monojodresorcine, $C_6H_5JO_2$. — Die Darstellung dieser Verbindung geschieht in analoger Weise wie die des Monojodorcins: Man löst 10 Theile Resorcine und 24 Theile Jod in 60 Theilen Aether auf und versetzt die Lösung nach und nach mit ungefähr 110 Theilen Bleioxyd. Nach Entfernung des Aethers und Extraction des Rückstandes mit Benzol wird das Jodresorcine durch Umkrystallisation aus heißem Wasser, in welchem es weit löslicher ist, als die Orcineverbindung, gereinigt. Das Jodresorcine krystallisirt in schwierig farblos zu erhaltenden rhomboëdrischen Prismen, welche bei 67° schmelzen, bei stärkerer Hitze sich aber wie die entsprechende Orcineverbindung zersetzen. Das Jodresorcine ist löslicher in Wasser als Jodorcine, verhält sich aber den übrigen Lösungs-

mitteln gegenüber ebenso wie dieses. Beim Erhitzen mit Salpeter- oder Schwefelsäure wird es wie das Jodorcine zersetzt.

Die Analyse der im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur getrockneten Substanz gab folgende Resultate:

- I. 0,343 Grm. Substanz gaben 0,341 Jodsilber.
- II. 0,357 Grm. Substanz gaben 0,354 Jodsilber.
- III. 0,265 Grm. Substanz gaben 0,298 Kohlensäure und 0,053 Wasser.

	Berechnet		Gefunden		
			I.	II.	III.
C ₆	72	30,51	—	—	30,67
H ₆	5	2,12	—	—	2,22
J	127	52,81	53,73	53,58	—
O ₂	32	13,56	—	—	—
	236	100,00			

Bei der Darstellung des Trijodorcins aus Jodmonochlorid und Orcin wurde die Beobachtung gemacht, daß man eine ziemlich beträchtliche Menge verdünnter Jodchloridlösung zur wässerigen Orcinlösung hinzufügen konnte, ehe ein bleibender Niederschlag von Trijodorcine entstand. Es schien mir, als bildete sich hierbei zuerst ein intermediäres Jodderivat, welches in Wasser leichter löslich ist als Trijodorcine, und bei weiterer Einwirkung von Jodchlorid erst in dieses übergeführt wird. Um mich zu überzeugen, ob diese Vermuthung richtig sei, setzte ich so lange eine verdünnte Lösung von Jodmonochlorid zu einer wässerigen Lösung von Orcin (1 Theil Orcin auf 50 Theile Wasser enthaltend), als der Anfangs entstehende Niederschlag sich beim Schütteln noch löste. Die filtrirte Flüssigkeit wurde darauf mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung hinterließ beim Verdampfen eine unkrystallisirbare ölige Flüssigkeit, welche in Wasser leicht löslich war und beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure Jod entwickelte. Nach mehrtägigem Stehen schieden sich aus der öligen Flüssigkeit wenige Krystalle von unverändertem Orcin aus.

Ich kann diese Mittheilung nicht schließen, ohne der sehr wirksamen Hülfe Erwähnung zu thun, welche mir mein Assistent, Herr Charles Edward Groves, bei dieser Untersuchung geleistet hat.

Untersuchungen über die Allylgruppe.

(Eingelaufen den 9. Januar 1874.)

XIII. Ueber die α -Bibrompropionsäure;

von *O. Philippi* und *B. Tollens*.

Mit Recht wendet sich die Arbeit vieler Chemiker dem Studium der so zahlreichen Fälle von Isomerieen zu; indem an jeder neuen Gruppe derartiger Substanzen entweder Gesetzmäßigkeiten bestätigt und befestigt werden, welche schon an ähnlichen Körpern beobachtet waren, oder aber neue derartige Beziehungen aufgefunden werden, welche wieder interessante und wichtige Rückschlüsse erlauben.

Das Ziel ist hierbei, aus der beobachteten Differenz in den Eigenschaften der isomeren Substanzen auf die correspondirenden Differenzen in der Atomgruppierung und auf die Gruppierungen selbst zu schliessen, und so kommt man dem weiteren Ziele immer näher, aus der anderweit bekannten Constitution der Körper umgekehrt ihre Eigenschaften im voraus zu bestimmen.

Aus verschiedenen Gründen eignet sich das Studium zweier nach der Formel $C^3H^4Br^2O^2$ zusammengesetzter Stoffe, d. h. der zweifach gebromten Propionsäure und ihrer Isomeren, zu derartigen Untersuchungen. Es ist nämlich der Gehalt von nur drei Kohlenstoffatomen gering genug, damit Veränderungen, welche in der Lage der beiden Bromatome oder der anderen Elemente eintreten, ihren vollen Einfluss auf den ganzen Complex äußern können; ferner aber sind die Eigenschaften der Bibrompropionsäuren geeignet zu genauer Prüfung, denn es sind schön krystallisirende Substanzen von gut zu bestimmendem Schmelzpunkte und annähernd zu bestimmendem Siede-

punkte, und ebenfalls eignen sich die Eigenschaften ihrer Salze und Aether zur Vergleichung.

Erhöht wurde das Interesse dieser Arbeiten durch die Relationen der einen gut untersuchten, mit β bezeichneten Bibrompropionsäure *) zur Acrylsäure, aus welcher sie durch Addition von zwei Atomen Brom entsteht und in welche sie durch Wasserstoff abgebende Mittel von neuem übergeht **). Da über die Constitution der Acrylsäure noch immer die Ansicht einiger Chemiker nicht fixirt war, so mußte eine noch sicherere Feststellung der Constitution dieser β -Bibrompropionsäure zugleich die Structur der Acrylsäure weiter befestigen, und dies mußte durch genaueres vergleichendes Studium ihrer selbst, sowie der durch Substitution aus Propionsäure entstehenden, mit α bezeichneten Säure erreicht werden, da, wenigstens was die allgemeine Constitution letzterer Säure, besonders ihre Analogie mit der Propionsäure betrifft, absolut kein Zweifel vorhanden sein kann.

Von Friedel und Machuca ***) ist aus Propionsäure durch Erhitzen mit zwei Atomen Brom die Monobrompropionsäure und aus dieser durch nochmaliges Erhitzen mit zwei Atomen Brom die Bibrompropionsäure erhalten worden, deren Schmelzpunkt jene Autoren als bei 65 bis 70° liegend angeben. In geringer Menge ist diese Säure von Münder †) und dem Einen von uns durch Erhitzen von Propionsäure mit vier Atomen Brom dargestellt worden, als in schönen quadratischen Tafeln krystallisirte Masse von 60 bis 61° Schmelzpunkt. Obgleich diese Eigenschaften von denjenigen der aus Allylalko-

*) Münder und Tollens, diese Annalen **167**, 222.

) Caspary und Tollens, daselbst **167, 240.

***) Friedel und Machuca, Compt. rend. **53**, 108; diese Annalen **130**, 285.

†) Münder und Tollens, diese Annalen **167**, 238.

halbbramär erhaltenen Säure (rhombische Tafeln von 63 bis 64° Schmelzpunkt) differirten, so wagten Münder und Tellens bei der geringen von ihnen erhaltenen Menge doch nicht, ein bestimmtes Urtheil über die Identität oder Isomerie der beiden Säuren auszusprechen, unterschieden sie jedoch einstweilen als α - und β -Säure.

Es ist uns jetzt gelungen, beträchtliche Mengen der α -Bibrompropionsäure darzustellen und ihre Isomerie mit der β -Säure bestimmt nachzuweisen.

Darstellung der α -Bibrompropionsäure.

Reine, bei 138 bis 140° siedende Propionsäure *) wurde in zugeschmolzenen Röhren zu je 8 Grm. mit 2 Atomen oder 18 Grm. Brom 24 Stunden lang auf 190 bis 220° erhitzt, wobei Entfärbung eingetreten war, dann wurde nach dem

*) Ein Theil der zu diesem Zwecke nöthigen Propionsäure wurde von uns durch Erwärmen von je 50 Grm. Bromäthyl, 90 Grm. 90 procentigem Alkohol, 36 Grm. reinem Cyankalium und 50 Grm. Wasser in (circa 350 CC. haltenden) mit Gummistöpseln versehenen Selterswasserflaschen dargestellt. Das Cyankalium wurde in der angegebenen Menge Wasser vorher in der Kälte gelöst, um das Mästige und nie genügend zu erreichende Pulverisiren desselben zu vermeiden.

Nach 24 stündigem Erhitzen in einem allmählig auf 70 bis 90° erwärmten Wasserbade wurde der Inhalt der Flaschen mit etwas mehr als der berechneten Menge Kalihydrat durch Kochen am Rückflusskühler zersetzt und darauf das gut ausgetrocknete propionsaure Kali nach der Linnemann'schen Methode mit Salzsäuregas zersetzt. Die Behandlung mit Salzsäuregas muß in der Kälte erfolgen und erst nach erfolgter Sättigung das Abdestilliren der in Freiheit gesetzten Propionsäure im Oelbade ausgeführt werden, indem man andernfalls viel weniger Product erhält.

Eine nicht unbedeutende Menge Propionsäure haben wir später von Kahlbaum & Co. in Berlin bezogen, und können uns nicht versagen, diesen Herren unsere Anerkennung für die große Reinheit der uns gelieferten Säure auszusprechen. Sie destillirte völlig zwischen 138 und 140° und ergab über $\frac{9}{10}$ zwischen 139 und 140° siedendes.

Oeffnen der Röhren, dem Entweichen der gebildeten Bromwasserstoffsäure und Zusatz einer gleichen Menge Brom wieder bis zu möglicher Entfärbung erhitzt, wozu eine zwei Tage dauernde Temperatur von gegen 220° erforderlich war. Der Inhalt einiger Röhren war beim Erkalten erstarrt, und alle übrigen krystallisirten beim Oeffnen während des stürmischen Entweichens des Bromwasserstoffs, wie dies auch Friedel und Machuca beschreiben.

Durch vorsichtiges Erwärmen wurde der rothgelbe Inhalt der Röhren wieder geschmolzen, in eine Porcellanschale gebracht und durch Erhitzen auf dem Wasserbade von Bromwasserstoff völlig befreit, worauf sie als gelbe Krystallmasse erstarrte.

Zu weiterer Reinigung benutzten wir zwei Wege: meist entfernten wir die geringe Menge Verunreinigungen, indem wir die Säure zwischen Papier stark pressten, dann unter Zusatz einiger Tropfen Wasser schmolzen, erstarren ließen, wieder pressten und dies wiederholten, bis die Säure völlig weiß war. Der Schmelzpunkt erhöhte sich hierdurch auf 61° , worauf er sich nicht weiter veränderte. Bequemer gelingt die Reinigung auf einem zweiten Wege, der sich darauf gründet, daß die reine Säure wenig hygroskopisch ist, während die verunreinigte ungemein leicht theilweise zerfließt. Wir brachten die Krystallmasse auf Trichter unter eine Glocke neben einige Gefäße mit Wasser, worauf nach einigen Tagen die Verunreinigungen nebst etwas der gewünschten Säure in das untergestellte Gefäß abgeflossen waren und der größte Theil der Säure völlig weiß auf dem Trichter geblieben war. Nach nochmaligem Pressen und Trocknen über Schwefelsäure zeigte sich derselbe Schmelzpunkt (61°) wie bei der auf andere Weise gereinigten Säure. Es ist dies ebenfalls der von Münder und Tollens angegebene; wir halten ihn für den der α -Bibrompropionsäure zukommenden und glauben,

dafs die von Friedel und Machuca gefundene geringe Abweichung (65°) auf der Gegenwart vielleicht von Spuren einer höher bromirten Säure beruht.

Die α -Bibrompropionsäure bildet scharf begrenzte quadratische Tafeln, die unter günstigen Umständen eine Seitenlänge von 8 bis 10 Mm. erlangen. So schieden sich z. B. beim Abkühlen und Stehen der von der reinen Säure abgeflossenen Lösung derselben in den Verunreinigungen sehr schöne Quadrate der angegebenen Gröfse ab. Das Krystallisiren der geschmolzenen Säure geschieht äufserst schnell, so dafs hier die Krystallform schwierig zu erkennen ist; deshalb setzten wir zu besserer Beobachtung etwas Bibrompropylalkohol (Allylalkoholbromür) als indifferentes Mittel zur Bildung einer Mutterlauge zu (siehe S. 351) und waren dadurch und mittelst des Mikroskopes im Stande, zu erkennen, dafs die so gebildeten Krystalle von den quadratischen Tafeln bis zum Octaëder alle möglichen Uebergangsstufen zeigen.

Im Gegensatze zu dieser Säure bildet die β -Bibrompropionsäure stets schöne rhombische Tafeln, (siehe Caspary und Tollens sowie die folgende Abhandlung S. 341) was schon sehr für Isomerie spricht, schlagend wird jedoch die Verschiedenheit beider Säuren bewiesen, wenn man sie im Augenblick des Krystallisirens zusammenbringt. Fügt man nämlich zu einer im Erstarren begriffenen kleinen Menge der α -Säure ein Körnchen derselben Säure, so wird natürlich das Krystallisiren beschleunigt, ein Körnchen der β -Säure bewirkt dagegen nichts der Art, sondern löst sich auf, und an seiner Stelle bleibt in der übrigens völlig erstarrten Masse ein Tröpfchen Flüssigkeit. Dasselbe beobachtet man, wenn man zu erstarrender β -Säure ein Körnchen der α -Säure bringt*).

*) Sehr schön sieht man diese Erscheinungen auf dem Objectträger des Mikroskops, wobei die kleinste Menge zur Identificirung der Säuren hinreicht.

Es zeigt sich also die Thatsache, daß ein Gemenge der beiden Säuren einen bedeutend niedrigeren Schmelzpunkt besitzt als jede einzelne. Um diesen zu bestimmen, schmolzen wir gleiche Gewichte beider in ein Glasrohr ein und überließen das Gemenge nach dem Schmelzen sich selbst, worauf es nach 14 Tagen Ansätze von Krystallen und nach 5 bis 6 Wochen schöne Würfel gebildet hatte. Zum Zweck der Untersuchung öffneten wir das Rohr und suchten die Krystalle zu pressen, doch vergebens, da sie an der Luft fast augenblicklich zerflossen. Der Schmelzpunkt eines solchen Gemenges liegt also bedeutend tiefer als derjenige jeder einzelnen Säure, analog den z. B. an Gemengen von Palmitin- und Stearinsäure, sowie an Metalllegirungen gemachten Beobachtungen. Auffallend ist ebenfalls die außerordentliche Hygroscopicität der gemengten Säure.

Die α -Säure siedet unter geringer Zersetzung und Bromwasserstoffentwicklung gegen 221° , wobei das Sieden schon bei circa 200° beginnt, bei der β -Säure dagegen gehen die ersten Tropfen bei gegen 220° über und das Thermometer steigt unter weit bedeutenderer Zersetzung auf gegen 240° *). Weitere Differenzen ergeben sich aus der Untersuchung der Salze und Aether und des Verhaltens gegen nascirenden Wasserstoff (siehe S. 325).

Die Analyse bestätigte die Zusammensetzung $C^3H^4Br^2O^2$:

I. 0,2662 Grm. gaben 0,1521 CO^2 und 0,0506 H^2O .

II. 0,2431 Grm. gaben nach Carius' Methode 0,3926 AgBr.

	Berechnet	Gefunden
C ³	15,52	15,58
H ⁴	1,72	2,11
Br ²	68,97	68,74
O ²	13,79	—

*) Münder und Tollens, a. a. O. S. 228.

Darstellung der Salze und Aether.

Zum Zweck weiterer Vergleichung beider Säuren stellten wir eine Reihe von Salzen und Aethern der α -Bibrompropionsäure dar, deren Analoga aus den Untersuchungen von Münder und Tollens über die isomere β -Säure bekannt sind.

Wenngleich einige Salze beider Säuren (das Calcium- und das Strontiumsalz) denselben Wassergehalt haben und auch in der Krystallform sich kaum unterscheiden, so zeichnen sich doch alle Salze der β -Säure durch ungleich schwierigere Darstellung und geringere Stabilität aus, indem sie sich unter Abscheidung von Brommetall beim Erhitzen auf 60 bis 80°, sowie bei Versuchen sie umzukrystallisiren, zersetzen, während die Salze der α -Säure bis auf das Ammoniumsalz bei dieser Temperatur ohne Zersetzung getrocknet werden können und sich leicht mehrmals umkrystallisiren lassen.

Von dieser größeren Haltbarkeit der α -Salze macht jedoch das Silbersalz eine Ausnahme, denn es zersetzt sich stets nach einigen Minuten unter Abscheidung von Brommetall, so daß z. B. das α -Kaliumsalz mit salpetersaurem Silber, wenn auch im ersten Augenblick die Flüssigkeit klar bleibt, nach kurzer Zeit eine starke Bromsilberfällung giebt.

Die Aether der α -Bibrompropionsäure wurden ohne Schwierigkeit durch Einleiten von Salzsäure in eine Lösung der Säure in dem betreffenden Alkohol dargestellt. Sie zeigen einen um circa 20° niedrigeren Siedepunkt als die Aether der β -Säure, von denen sie auch durch einen campherartigen Geruch sich unterscheiden. Es wurden Methyl-, Aethyl-, Propyl- und Isobutyläther untersucht, von denen der Aethyläther völlig unzersetzt siedet, während die übrigen nur unter mehr oder weniger starker Entwicklung von Bromwasserstoff zu destilliren sind. Ihre Siedepunkte liegen vom Methyläther

aufsteigend um circa 10^0 auseinander, und mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt nimmt ihr specifisches Gewicht ab.

Kaliumsalz $\alpha\text{-C}^3\text{H}^3\text{Br}^2\text{O}^2\text{.K} + \text{H}^2\text{O}$. — Es wurde durch vorsichtiges Sättigen einer alkoholischen Säurelösung mit trockenem kohlensauren Kali, Filtriren und Einengen in schönen rechtwinkligen Prismen erhalten, welche sich, ohne Zersetzung zu erleiden, mehrfach umkrystallisiren ließen. Diefs unterscheidet dieses Salz aufs schärfste vom β -bibrompropionsauren Kali, denn letzteres ist so zersetzlich, daß Münder und Tollens es nicht haben rein erhalten können. Wir haben sogar α -bibrompropionsaures Kali aus mit Aetzkali einige Zeit gekochter α -Säurelösung erhalten (siehe S. 334) und die Analysen II., III. und V. sind mit so gewonnenem Material ausgeführt.

- I. 1,5272 Grm. verloren beim Erhitzen auf 80^0 0,0971 Wasser.
- II. 0,6523 Grm. verloren auf gleiche Weise 0,0438.
- III. 0,3771 Grm. des getrockneten Salzes gaben 0,1223 K^2SO^4 .
- IV. 0,2635 Grm. desselben gaben 0,3638 AgBr.
- V. 0,3353 Grm. desselben gaben 0,4665 AgBr.

Berechnet nach der oben ange- führten Formel		Gefunden		
		I.	II.	
H^2O	6,25	6,36	6,71	
		III.	IV.	V.
C^3	13,33	—	—	—
H^3	1,11	—	—	—
Br^2	59,24	—	58,75	59,08
O^2	11,84	—	—	—
K	14,48	14,56	—	—

Natriumsalz $\alpha\text{-C}^3\text{H}^3\text{Br}^2\text{O}^2\text{.Na}$. — Es wurde auf analoge Weise mittelst alkoholischer α -Säurelösung und trockenem kohlensauren Natron in derben Krystallblättern erhalten, welche bei der Analyse folgende Resultate boten:

- I. 0,3227 Grm. gaben 0,6548 Na^2SO^4 .
- II. 0,3197 Grm. gaben 0,4728 AgBr.

	Berechnet	Gefunden
C ³	14,17	—
H ³	1,18	—
Br ²	62,99	62,87
O ²	12,60	—
Na	9,06	8,80.

Ammoniumsalz α -C³H³Br²O².NH⁴ + $\frac{1}{2}$ H²O. Diefs Salz gewannen wir, indem wir ein Schälchen gepulverter α -Säure mehrere Tage neben einigen Gefäßen mit Ammoniakflüssigkeit unter einer Glocke sich selbst überliefsen, wobei die Säure sich aufblähte und allmählig sich in etwas feuchte Blättchen verwandelte. Abgepresst und aus Wasser umkrystallisirt bildet es schöne perlmutterglänzende Blättchen, welche zur Analyse über Kalihydrat getrocknet wurden.

- I. 0,4078 Grm. gaben mit Platinchlorid gefällt 0,1591 Pt.
 II. 0,3009 Grm. gaben 0,4407 AgBr.
 III. 0,5828 Grm. gaben 0,8573 AgBr.

	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	III.
C ³	13,95	—	—	—
H ³	1,16	—	—	—
Br ²	62,02	—	62,32	62,60
O ²	12,40	—	—	—
NH ⁴	6,98	7,12	—	—
$\frac{1}{2}$ H ² O	3,49	—	—	—

Setzt man reine oder unreine α -Bibrompropionsäure einige Zeit der Luft des Laboratoriums aus, so überzieht sie sich mit einem zarten Flaum, aus einem Ammoniumsalze bestehend, das wohl mit dem beschriebenen identisch ist.

Baryumsalz α -(C³H³Br²O²)²Ba + 9 H²O. — Im Gegensatz zur β -Bibrompropionsäure, deren Baryumsalz nicht erhalten werden konnte, indem es, kaum gebildet, gleich wieder zerfiel, läßt sich die α -Säure leicht in dies Salz überführen.

Hierzu wurde sie in ihrem fünffachen Gewicht absoluten Alkohols gelöst und unter Erwärmung auf 50° mit kohlen-

saurem Baryt gesättigt, worauf nach dem Filtriren sich das Salz beim Erkalten als strahlenförmig verbundene seidenglänzende Nadeln abschied, welche in Wasser und Alkohol löslich sind.

Die Nadeln verwitern über Schwefelsäure:

- I. 1,7709 Grm. lufttrockenes Salz verloren beim Erhitzen auf 90° 0,3773 Wasser.
- II. 0,3628 Grm. des getrockneten Salzes gaben 0,1642 CO² und 0,049 H²O.
- III. 0,3112 Grm. desselben Salzes gaben 0,3864 AgBr.
- IV. 0,4109 Grm. desselben Salzes gaben 0,1586 BaSO⁴.

Berechnet nach der obigen Formel		Gefunden		
9 H ² O	21,29	I. 21,31		
		II.	III.	IV.
C ⁶	12,02	12,34	—	—
H ⁶	1,00	1,50	—	—
Br ⁴	53,42	—	52,83	—
O ⁴	10,68	—	—	—
Ba	22,87	—	—	22,70.

Strontiumsalz α -(C³H³Br²O²)²Sr + 6 H²O. — Auf die beim Baryumsalze beschriebene Weise dargestellt krystallisirt es etwas schwieriger als jenes in strahlenförmigen aus sehr feinen Nadeln zusammengesetzten Büscheln, welche in Wasser und Alkohol leicht löslich sind und über Schwefelsäure verwitern.

- I. 2,2501 Grm. lufttrockenes Salz verloren im luftverdünnten Raume über Schwefelsäure 0,2884 und beim darauf folgenden Erwärmen auf 70° noch 0,0745. Dies entspricht einem Gesamtgehalt von 6 Moleculen Wasser, von denen 4½ über Schwefelsäure verdunsteten.
- II. 0,3847 Grm. getrocknetes Salz gaben 0,1896 CO² und 0,0533 H²O.
- III. 0,3265 Grm. desselben Salzes gaben 0,4511 AgBr.
- IV. 0,2459 Grm. desselben Salzes gaben 0,0809 SrSO⁴.

Berechnet nach der obigen Formel		Gefunden I.		
$4\frac{1}{2} \text{H}^2\text{O}$	12,32	12,82		
$6 \text{H}^2\text{O}$	16,48	16,18		
		II.	III.	IV.
C ³	13,10	13,44	—	—
H ⁶	1,09	1,54	—	—
Br ⁴	58,23	—	58,79	—
O ⁴	11,66	—	—	—
Br	15,92	—	—	15,69

Das Strontiumsalz der β -Säure ist von M ü n d e r und T o l l e n s hergestellt, im Aeußeren dem eben beschriebenen ähnlich, und scheint denselben Wassergehalt zu besitzen, doch unterscheidet es sich sehr von dem Salze der α -Säure durch seine grofse Unbeständigkeit.

Calciumsalz. $\alpha\text{-(C}^3\text{H}^3\text{Br}^2\text{O}^2)^2\text{Ca} + 2 \text{H}^2\text{O}$. — Es wurde durch Neutralisiren von alkoholischer Säurelösung mit reinem Aetzkalk, Einleiten von Kohlensäure und Verdunsten bei niedriger Temperatur dargestellt und ähnelt sehr den beiden vorigen Salzen, sowie dem Calciumsalz der isomeren Säure.

I. 0,8987 Grm. lufttrockenes Salz verloren beim Erhitzen auf 90° 0,0292 Wasser.

II. 0,3186 Grm. lufttrockenes Salz gaben 0,4417 AgBr.

III. 0,3695 Grm. bei 90° getrocknetes Salz gaben 0,1009 CaSO_4 .

Für die Formel $(\text{C}^3\text{H}^3\text{Br}^2\text{O}^2)^2\text{Ca} + 2 \text{H}^2\text{O}$ sind

	Berechnet	Gefunden
$2 \text{H}^2\text{O}$	6,69	7,32
Br	59,48	58,99.

Für die Formel $(\text{C}^3\text{H}^3\text{Br}^2\text{O}^2)^2\text{Ca}$ ist

	Berechnet	Gefunden
Ca	7,43	8,03.

Methyläther $\alpha\text{-C}^3\text{H}^3\text{Br}^2\text{O}^2 \cdot \text{CH}^3$. — Auf die oben beschriebene Weise erhalten bildet er ein fast unzersetzt bei 175 bis 179° siedendes Liquidum von campherartigem Geruch und dem specifischen Gewicht 1,9043 bei 0° und 1,8973 bei 12° , während der Methyläther der β -Säure bei 203° siedet.

I. 0,6250 Grm. gaben 0,4631 CO² und 0,1452 H²O.

II. 0,5296 Grm. gaben 0,8120 AgBr.

	Berechnet	Gefunden
C ⁴	19,51	20,21
H ⁶	2,44	2,58
Br ²	65,04	65,24
O ²	13,01	—

Aethyläther α -C³H⁵Br²O².C²H⁵. — Er siedet unzersetzt bei 190 bis 191°, während der isomere Aether bei 211 bis 214° übergeht. Das specifische Gewicht wurde zu 1,7728 bei 0° und 1,7536 bei 12° gefunden.

I. 0,4288 Grm. gaben 0,2636 CO² und 0,1216 AgBr.

II. 0,5123 Grm. gaben 0,7457 AgBr.

	Berechnet	Gefunden
C ⁵	23,08	23,15
H ⁸	3,08	3,15
Br ²	61,54	61,94
O ²	12,31	—

Propyläther α -C³H⁵Br²O².C³H⁷. — Er geht zwischen 200 und 204° unter geringer Zersetzung über und besitzt das specifische Gewicht 1,6842 bei 0° und 1,6632 bei 12°. Der Propyläther der β -Säure ist nicht dargestellt worden, wohl aber der jedenfalls gleich hoch siedende Allyläther, welcher bei 215 bis 220° destillirte (a. a. O.).

I. 0,3030 Grm. gaben 0,2948 CO² und 0,1088 H²O.

II. 0,5835 Grm. gaben 0,7983 AgBr.

	Berechnet	Gefunden
C ⁶	26,28	26,58
H ¹⁰	3,65	3,99
Br ²	58,39	58,22
O ²	11,63	—

Isobutyläther α -C³H⁵Br²O².C⁴H⁹. — Den vorigen ähnlich. Er siedet unter nicht unbedeutender Zersetzung und Dunkel-färbung bei 213 bis 218°. Sein specifisches Gewicht ist 1,6008 bei 0° und 1,5778 bei 12°. Die Analyse bestätigte obige Zusammensetzung, obgleich in Folge der bei der Destillation

eingetretenen Zersetzung die Genauigkeit beeinträchtigt worden ist.

I. 0,2519 Grm. gaben 0,2576 CO² und 0,0940 H²O.

II. 0,4988 Grm. gaben 0,6406 AgBr.

	Berechnet	Gefunden
C ²	29,17	27,89
H ¹²	4,17	4,17
Br ²	55,55	54,65
O ²	11,11	—

Behandlung der α-Bibrompropionsäure mit nascentem Wasserstoff.

Nachdem durch Untersuchung der Säure selbst, sowie ihrer Salze und Aether ihre Nichtidentität mit der β-Bibrompropionsäure dargethan, war es interessant, ihr Verhalten gegen Zink und Schwefelsäure zu prüfen, indem diese Reaction bei der β-Säure die Bildung von Acrylsäure ergeben hatte*)

*) Beim Schreiben dieser Abhandl. erhalte ich eine Arbeit von Linnemann aus den Sitzungsberichten der Wiener Academie, October 1878 (vgl. S. 292 dieses Heftes, d. R.) worin er mittheilt, daß es ihm gelungen ist, durch 15stündiges Behandeln von acrylsaurem Natron mit Zink und Schwefelsäure im kochenden Wasserbade die Acrylsäure vollständig in Propionsäure umzuwandeln. In Bezug hierauf bemerke ich, daß alle von Caspary, Philippi und mir ausgeführten Hydrogenisationen der α- wie der β-Bibrompropionsäure während einiger Stunden in der Kälte ausgeführt sind, und erst, wenn nach längerer Zeit in Folge der Anreicherung des Zinksalzes die Action langsam wurde, wir dieselbe durch vorsichtiges Erwärmen im Wasserbade auf 60° etwas beschleunigten, wie es auf S. 242 a. a. O. beschrieben ist; den auf Grund jener Versuche S. 256 gethanen Ausspruch: „bei kurzer Berührung in saurer Lösung ist sie dagegen der Hydrogenisation nicht fähig“, halten wir folglich unverändert aufrecht.

Hinsichtlich der Aeußerungen Linnemann's über die von uns gebrauchten Formeln



und durch die eventuelle Nichtbildung dieser Säure nicht nur die Isomerie der beiden Substanzen sich von neuem constata-
tiren läßt, sondern diese Reaction auch noch weitere Schlüsse gestattet. Das Verhalten bromirter Substanzen gegen nascenten Wasserstoff gewährt nämlich wichtige Einblicke in ihre Constitution; denn es treten, wie von dem Einen von uns bestimmt ausgesprochen*), wenn man einer zwei Atome Brom enthaltenden Substanz dieses Brom durch Wasserstoff entzieht, in die vorübergehend entstandenen Lücken zwei Atome Wasserstoff ein, falls sie sich an einem und demselben Atom Kohlenstoff befinden, sie bleiben jedoch frei oder vielmehr es tritt doppelte Kohlenstoffbindung ein, falls sie benachbarten Kohlenstoffatomen angehören.

Zur Prüfung der α -Bibrompropionsäure in dieser Hinsicht wurden 10 bis 15 Grm. derselben in wässeriger Lösung

(die Formel des Allylkohols ist übrigens von Erlenmeyer, diejenige der Acrylsäure von Frankland aufgestellt), erlaube ich mir zu bemerken, daß wenn auch mit absoluter Gewissheit wohl kaum jemals über irgend eine Formel zu urtheilen ist, doch die Formeln I und III mir so fest zu stehen scheinen, wie nur irgend eine andere der organischen Chemie, indem sie der *unmittelbare Ausdruck der Thatsachen* sind, was der Uebergang der Acrylsäure in Propionsäure, sowie die Nichtbildung der Essigsäure beim Oxydiren mit Chromsäure noch bekräftigt. Was das Acrolein anbetrifft, so scheinen mir seine Abweichungen von den Eigenschaften der übrigen Aldehyde (wozu ich *nicht* das Verhalten gegen Ammoniak rechne, diese Annalen **167**, 266), d. h. die Nichtverbindbarkeit mit dem übrigens recht unregelmäßig wirkenden Natriumbisulfit, die Nichtüberführbarkeit mit Chromsäure in Acrylsäure und die Nichtentstehung beim Erhitzen von acrylsaurem und ameisensaurem Kalk, eben durch die Existenz der ungesättigten Gruppen in ihm und seine wohl daher rührende so vielfach beobachtete ungemein leichte Polymerisirbarkeit genügend erklärt zu werden, so daß ich auch für das Acrolein so lange an der obigen Formel festhalten werde, bis neue *Thatsachen* gebracht werden, welche sich nicht damit vereinbaren lassen.

T.

*) Diese Annalen **156**, 172.

auf die von Caspary und Tollens*) beschriebene Weise zuerst einige Zeit in der Kälte, dann kurze Zeit im 40 bis 60° warmen Wasserbade mit Zink und Schwefelsäure behandelt, wobei nicht der Acrylsäuregeruch, wohl aber bald der Geruch nach Propionsäure sich einstellte. Nach 24 Stunden wurde die Flüssigkeit decantirt und unter Erneuerung des Wassers abdestillirt. Das Destillat mit Bleiglätte erwärmt und mit Kohlensäure vom überschüssigen Blei befreit, wurde zum Syrup eingedampft und über Schwefelsäure gebracht, worauf sich nach einiger Zeit dem Bleiacrylat etwas ähnliche Nadeln bildeten, welche abgepresst, getrocknet und analysirt wurden.

I. 0,3812 Grm. gaben 0,2795 CO^2 und 0,1021 H^2O .

II. 0,5594 Grm. gaben 0,4812 PbSO^4 .

III. 0,3870 Grm. gaben 0,3312 PbSO^4 .

Es sind dies die vom propionsauren Blei geforderten Zahlen.

	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	III.
C^6	20,39	20,00	—	—
H^{10}	2,83	2,97	—	—
O^4	18,13	—	—	—
Pb	58,64	—	58,77	58,47

Im Widerspruch zu dieser Beobachtung eines krystallisirten Salzes wird das Bleipropionat als Gummi beschrieben, so besonders von Linnemann**), so dafs, um Zweifel an der Natur unseres Salzes zu verscheuchen, wir genöthigt waren, zur Vergleichung das propionsaure Blei selbst darzustellen. Reine (Kahlbaum'sche) Propionsäure gab auf die oben beschriebene Weise in das Bleisalz übergeführt nach

*) Diese Annalen 167, 242.

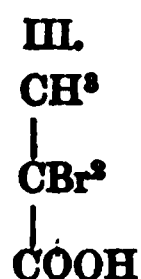
**) Besonders leicht erhält man die Krystalle, wenn man das zum Syrup eingedampfte Salz mit einem Stäubchen Bleipropionat oder auch Acrylat berührt (siehe auch diese Annalen 167, 255).

einigem Stehen über Schwefelsäure in der That dieselben schönen Nadeln wie die aus α -Bibrompropionsäure erhaltene Säure, und eine Bleibestimmung bestätigte die Natur derselben, denn

0,4628 Grm. gaben 0,8975 PbSO_4 oder 58,68 pC. Pb statt 58,64 pC., welche propionsaures Blei verlangt.

Aus den beschriebenen Versuchen, ergiebt sich also wieder, daß die α -Bibrompropionsäure der β -Säure nur isomer ist, indem sie mit nascentem Wasserstoff leicht und rasch in Propionsäure übergeführt wird unter Verhältnissen, in denen die β -Säure Acrylsäure liefert.

Nach den Ausführungen auf Seite 326 dieser Abhandlung müssen in ihr also beide Bromatome mit demselben Kohlenstoffatome verbunden sein, und folglich sind von den für die Säure $\text{C}^3\text{H}^4\text{Br}^2\text{O}^2$ zulässigen Formeln.

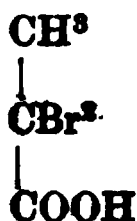


nur I. und III. möglich (II. ist übrigens die Formel der β -Säure) und um zu entscheiden, welche dieser beiden unserer Säure zukommt, ist besonders der Punkt ins Auge zu fassen, daß aus Propionsäure und einem Molecul Brom eine in *gewöhnliche* Milchsäure überführbare Monobrompropionsäure entsteht. Diese von Friedel und Machuca *) wie von Buff **) ausgeführte Reaction beweist, daß in der Monobrompropionsäure ein Atom Brom mit dem inneren Kohlenstoffatom verbunden ist; denn es ist dasselbe in der Gährungsmilchsäure mit der sich an die Stelle des Broms setzenden Hydroxylgruppe der Fall. Da nun die Bibrompropionsäure aus Monobromsäure durch weitere Substitution entsteht, so muß auch in

*) Compt. rend. 53, 108; diese Annalen 130, 285.

**) Diese Annalen 140, 156.

ihr wenigstens ein Atom Brom am inneren Kohlenstoffatom befindlich sein, und folglich fällt die Formel I. fort (S. 328), so daß



der graphische Ausdruck ihrer Structur ist.

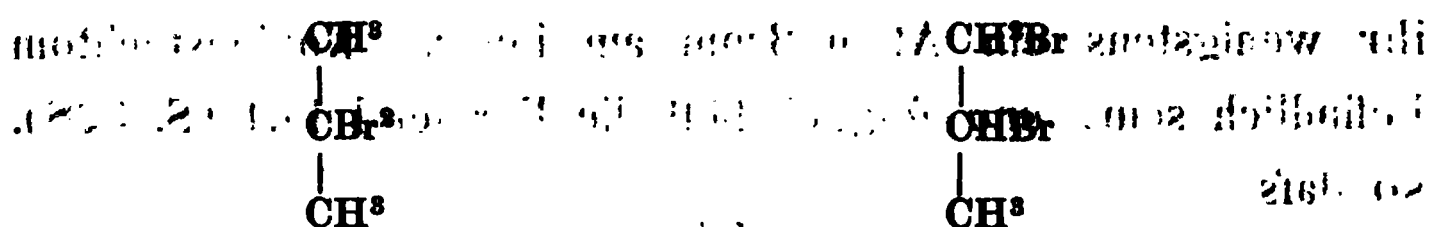
Diese Betrachtung wird sehr unterstützt durch die oben schon hervorgehobenen Differenzen in den Siedepunkten der α - und β -Säuren, sowie ihrer Aether, wie sich aus Folgendem ergeben wird.

Aus der Zusammenstellung der Siedepunkte der

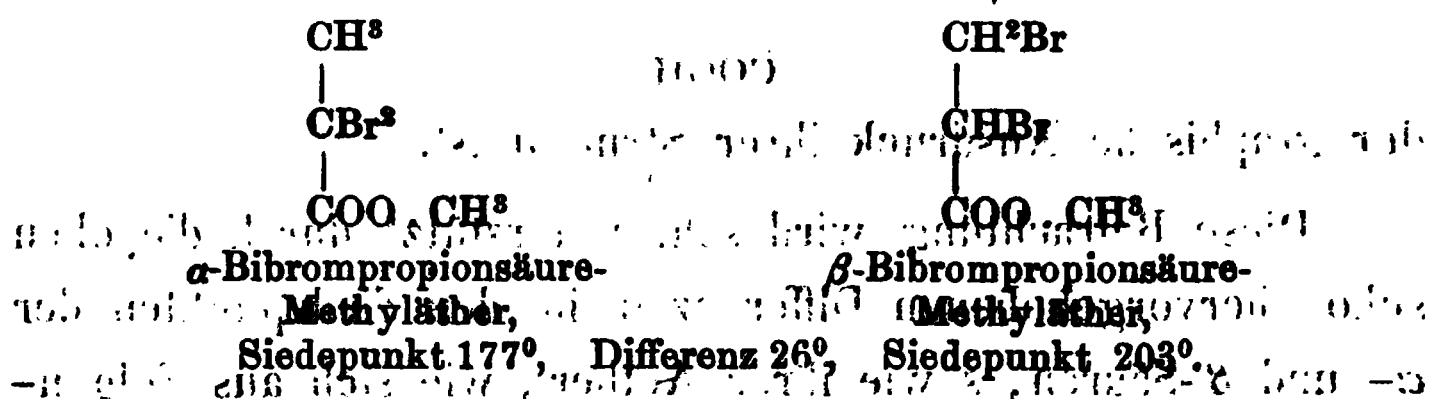
	α	β	Differenz
freien Säuren	200-220°	220-240°	20°
Methyläther	175-179°	203°	26°
Aethyläther	190-191°	211-214°	22°
Propyl-(Allyl-)Aether	200-204°	215-220°	16°

ergiebt sich für sämtliche Derivate der α -Säure ein durchschnittlich 20° niedriger liegender Siedepunkt, und muß dieser durch die Differenz in der Atomgruppierung veranlaßt sein. Dies wird dadurch unterstützt, daß in anderen Fällen, in denen zwei Brom- oder zwei Chloratome einmal zusammen mit einem C-Atome, einmal aber getrennt und mit zwei verschiedenen C-Atomen verbunden sind, die Verbindungen, welche die zusammen befindlichen Bromatome enthalten, den niedrigeren Siedepunkt besitzen; dies zeigt sich z. B. bei Aethylen- und Aethylidenbromür wie -chlorür (Differenz 26°), Propylen- und Propylidenbromür wie -chlorür (Methylchlor- und -bromacetol) (Differenz 27°).

Die Analogie unserer beiden Säuren mit den zuletzt genannten Verbindungen ergibt sich vielleicht am Besten aus folgender Zusammenstellung :



Methylbromacetol, Propylenbromür,
 Siedepunkt 115°, Differenz 27°, Siedepunkt 142°.



Behandlung des zerfließlichen Theiles der α -Bibrompropionsäure mit Wasserstoff.

Beim Eintreten von Brom oder von anderen substituierenden Agentien in verschiedene Atomgruppen ist zwar stets eine Art des Eintritts die Hauptreaction; aber meist laufen neben dieser noch eine oder mehrere Nebenreactionen, wie dies besonders schön die in neuerer Zeit so genau studirte Einwirkung des Broms, Chlors, der Nitro- und Sulfogruppe auf Derivate des Benzols dargethan hat. Es ist dies auch eigentlich ganz in der Natur der Sache begründet, denn wenn das Brom z. B. auch Neigung hat, im Toluol, im Phenol u. s. w. einem bestimmten Platze den Vorzug vor anderen zu geben, so kann doch nicht ausbleiben, dass, da zu allen diesen Reactionen Zeit gehört, die Bromatome, ehe sie sich alle der günstigen Stelle genährt haben, vielfach mit den übrigen Wasserstoffatomen in Berührung und bei ihrer energischen Affinität hier und da in Verbindung treten. So ist die Hauptreaction des Broms auf Propionsäure die Bildung von α -Bibrompropionsäure; aber man kann sich der Annahme der Entstehung von Säuren der Formeln I. und II (S. 326) nicht verschließen, die man dann in den Nebenproducten suchen muss.

Wie oben angegeben war die Krystallmasse, der α -Bibrompropionsäure stets mit Flüssigkeit durchtränkt, welche durch Pressen oder durch Zerfließenlassen davon entfernt wurde, indem dann die reine wenig hygroskopische α -Säure auf dem Trichter blieb. In dem abgeflossenen Theile mußte die etwa entstandene Säure von der Formel I oder II enthalten sein, da diese Gemenge, wie der directe Versuch mit α - und β -Säure (S. 318) ergeben hat, leichter schmelzbar und zerfließlich sind, als die reinen Substanzen. Eine Trennung oder Unterscheidung der Säuren I und II von einander möchte recht schwierig sein; leichter scheint dagegen die Nachweisung von β -Säure (II) in dem Gemenge möglich zu sein durch Benützung ihrer Ueberführbarkeit in Acrylsäure, welche sich von zugleich entstandener Propionsäure durch ihre leichte Verbindbarkeit mit Brom und Wiederbildung von β -Bibrompropionsäure unterscheidet.

Es wurden folglich 10 Grm. der abgeflossenen Säure, wie oben beschrieben, der gelinden Einwirkung von Zink und Schwefelsäure ausgesetzt, die entstandene Säure abdestillirt, mit kohlensaurem Natron gesättigt, fast zur Trockne eingedampft, darauf mit Schwefelsäure wieder frei gemacht und durch Schütteln der Lösung mit Aether in diesen übergeführt. Falls Acrylsäure und folglich β -Bibrompropionsäure in der Lösung vorhanden gewesen waren, mußte diese ätherische Lösung von Brom nicht gefärbt werden, indem diese von der Acrylsäure gleich gebunden wird. Der Versuch zeigte das Gegentheil, denn wenige Tropfen Brom färbten den Aether gelb. Beim Verdunsten des gelbgefärbten Aethers hinterblieben auch keine rhombischen Tafeln der β -Bibrompropionsäure, sondern eine geringe Menge α -Säure, welche aus der gebildeten Propionsäure durch Substitution entstanden sein mag.

In einem zweiten, mit 15 Grm. flüssiger Säure angestellten Versuche wandten wir die Linnemann'sche *) Methode der Trennung von Acrylsäure und Propionsäure an. Hierzu dampften wir die vom Zinkvitriol abgegossene und destillierte Säure mit Bleiglätte zur Trockne ein und zogen den Rückstand mit kaltem Wasser aus, um eventuell basisch-acrylsaures Blei im Rückstande, etwas acrylsaures und das basisch-propionsaure Blei dagegen in Lösung zu erhalten. Wenn wir nun auch letzteres durch Kochen in reichlicher Menge sich abscheiden sahen und als solches identificirten,

0,4277 Grm. gaben 0,4668 PbSO_4 oder 74,56 pC. Pb.

0,4464 Grm. gaben 0,4864 PbSO_4 oder 74,44 pC. Pb,

während Linnemann's Formel $3(\text{C}^3\text{H}^5\text{O}^2)_2\text{Pb} + 4\text{PbO}$ 74,26 pC. verlangt,

ferner aus der hiervon abfiltrirten und eingedampften Lösung ein Bleisalz erhielten, welches nach der Bleibestimmung

0,4077 Grm. gaben 0,3532 PbSO_4 oder 59,18 pC. Pb,

eben so gut acrylsaures wie propionsaures Blei sein konnte; so gelang es uns doch weder aus diesem Salze, noch aus dem eventuell im Rückstande gebliebenen basischen Bleiacrylate durch Zersetzen mit Kohlensäure und Schwefelsäure und Ausschütteln mit Aether eine Lösung zu gewinnen, welche sich nach Art der Acrylsäure mit Brom zu verbinden im Stande gewesen wäre.

Acrylsäure und folglich β -Bibrompropionsäure sind also nicht in irgend erheblicher Menge vorhanden, und wenn man die flüssige Natur des erwähnten Nebenproductes nicht durch die Gegenwart von Monobrompropionsäure oder anderweitige Verunreinigungen erklären will, so ist es am Wahrscheinlichsten, in der rohen Bibrompropionsäure die Gegenwart von etwas einer nach der Formel I constituirten Säure anzunehmen,

*) Diese Annalen 160, 223.

welche man als γ -Bibrompropionsäure bezeichnen könnte, und welche mit nascirendem Wasserstoff in Propionsäure übergehen wird.

XIV. Ueber die α -Monobromacrylsäure und Ueberführung der α -Bibrompropionsäure in β -Säure; von Denselben.

Darstellung der α -Monobromacrylsäure.

Die Analogie der beiden Bibrompropionsäuren mit Propylenbromür und Methylbromacetol, von denen sie sich nur durch Ersetzung von CH^3 durch COOH unterscheiden, hat uns dazu geführt, eine der mit den beiden letzteren Isomeren ausgeführten Reactionen, nämlich die Reaction gegen Aetzkali, wobei HBr austritt, auch an der α -Bibrompropionsäure zu versuchen, besonders da Rich. Wagner und der Eine *) von uns mit der β -Säure auf diese Weise zu bestimmten Resultaten gekommen sind (siehe folgende Abhandlung), indem sich Bromkalium bildet und monobromacrylsaures Kali bald in schönen Blättchen absetzt.

Die ersten Versuche zeigten uns schon, daß die Reaction ziemlich schwierig von Statten geht, denn beim Kochen einer Lösung von α -Bibrompropionsäure in Alkohol mit Kali dauert es geraume Zeit, bis sich Bromkalium abzuscheiden beginnt, und vergeblich warteten wir auf das Erscheinen der beim Arbeiten mit der β -Säure beobachteten schönen Blättchen.

*) Diese Annalen, **187**, 232 Anmerkung; Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **6**, 512.

In diesen Versuchen haben wir folgende Mengen α-Säure und absoluten Alkohol angewandt:

20 Grm. Säure und 100 Alkohol.				
20	"	"	40	"
15	"	"	50	"
13	"	"	40	"
15	"	"	60	"

In dem Alkohol hatten wir vorher die nach der Gleichung:



berechnete Menge käufliches Aetzkali von bekanntem Gehalt gelöst und ihn vom Bodensatz decantirt, nachher kochten wir das Gemenge längere Zeit am Rückflusskühler.

Es schieden sich meist nur unbedeutende Mengen Bromkalium ab, die sich beim Erkalten vermehrten, bis sich zuletzt wenig andere Krystalle beizumengen anfangen, worauf die Lösung abgegossen und auf flachen Schalen verdampft wurde.

Zu unserem Erstaunen waren jedoch die so erhaltenen Krystalle meist nicht das gewünschte Salz, sondern einfach α-bibrompropionsaures Kali, welches trotz des langen Kochens der Zerstörung widerstanden hatte und sich durch mehrere der auf S. 320 angeführten Analysen, sowie durch die Eigenschaften der wieder in Freiheit gesetzten und durch Ausschütteln mit Aether gewonnenen Säure als solches documentirte.

Einmal jedoch erhielten wir das gewünschte monobromacrylsäure Kali, doch in sehr geringer, nur zu einer Kaliumbestimmung ausreichenden Menge (Nr. III, S. 335).

Bessere Ausbeute erhielten wir bei Anwendung von 3 Mol. Kalihydrat auf 1 Mol. α-Bibrompropionsäure, und drei mit je 10 Grm. α-Säure *) ausgeführte Operationen gaben uns genügende Mengen Monobromacrylsäure.

*) Da die β-Säure ebenfalls monobromacrylsaures Kali liefert und zwar viel leichter (siehe S. 341), verwandten wir besondere Sorg-

Das nach mehrstündigem Köchen, wie oben beschrieben, durch Verdunsten der vom Bromkalium abgelessenen alkoholischen Lösung erhaltene Salz wurde mehrfach aus Wasser umkrystallisirt und abgepresst, bis eine Probe sich durch fehlende Reaction mit verdünnter Silberlösung als frei von Bromkalium erwies.

Das bei langsamem Verdunsten erhaltene monobromacrylsäure Kali bildet sehr schöne rhombische Tafeln, welche der β -Bibrompropionsäure ähneln, und sowohl beim Krystallisiren größerer Mengen, als auch beim Verdunsten eines Tröpfchens unter dem Mikroskop gut zu beobachten sind.

I. 0,2421 Grm. gaben 0,1797 CO_2 und 0,0364 H_2O .

II. 0,2364 " " 0,2384 AgBr.

III. 0,3651 " " 0,1653 K_2SO_4 .

IV. 0,2290 " " 0,1044 K_2SO_4 .

	Berechnet.	Gefunden.			
		I.	II.	III.	IV.
C ^s	19,04	19,23	—	—	—
H ^s	1,06	1,67	—	—	—
Br	42,31	—	42,91	—	—
O ^s	16,92	—	—	—	—
K	20,67	—	—	20,32	20,47

Die freie Monobromacrylsäure erhielten wir aus dem Kaliumsalze durch Lösen desselben in wenig Wasser, Versetzen mit Schwefelsäure und Ausschütteln mit Aether (siehe folgende Abhandlung, S. 343), welcher sie als krystallinische, in Wasser und Alkohol leicht lösliche, die Haut stark angreifende Masse hinterhiefs. Sie bildet nach wiederholtem

falt auf die Reinigung der zu diesen Versuchen dienenden Säure, um dem Vorwurfe zu begegnen, es sei vielleicht eine geringe Menge einer anderen Bibrompropionsäure, darin enthalten und Ursache der Bildung der Monobromacrylsäure gewesen. Nur genau bei 60 bis 61° schmelzende völlig weiße Säure kam zur Anwendung.

Schmelzen mit einer Spur Wasser, Erstarren und Abpressen schöne, besonders unter dem Mikroskop gut zu beobachtende rechtwinkelige Tafeln, welche constant bei 69 bis 70° schmelzen.

0,2138 Grm. gaben 0,1895 CO₂ und 0,049 H₂O.

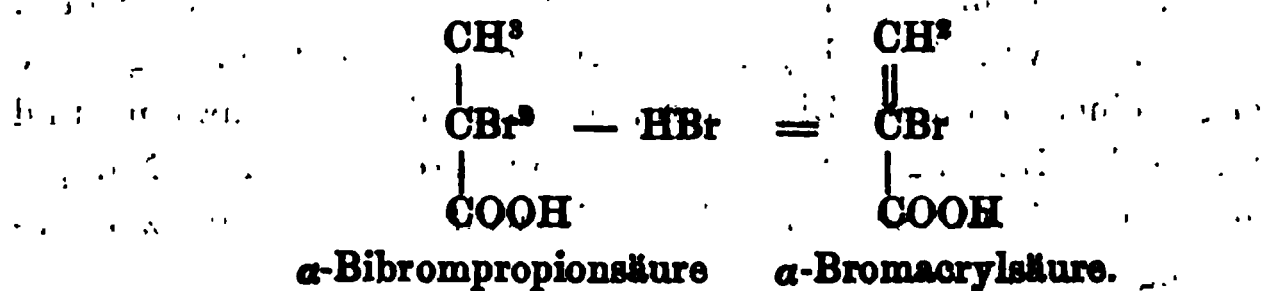
	Berechnet	Gefunden
C ^s	28,84	24,17
H ^s	1,99	2,55
Br	52,98	—
O ^s	21,19	—

Die Säure kann nicht lange aufbewahrt werden, denn sie stößt nach einiger Zeit Bromwasserstoff aus und wandelt sich in eine weiche bräunliche Masse um.

Letzterer Umstand, wie Schmelzpunkt und Krystallform, nähern diese Monobromacrylsäure sehr der anderen, aus β-Bibrompropionsäure erhaltenen, von Wagner und dem Einen von uns untersuchten (siehe folgende Abhandlung), so daß wir versucht waren, beide für identisch zu halten; die Eigenschaften der Kaliumsalze differenziren sie jedoch völlig, indem das unserige stets *rhombische Tafeln*, das Wagner'sche dagegen grofse *rechtwinkelige Blätter* bildet, welche Formen bei allen Versuchen, sie durch Hinzufügung von Spuren der isomeren Substanzen zu beeinflussen, immer constant blieben.

Wir unterscheiden demnach unsere aus α-Bibrompropionsäure erhaltene Säure als α-Monobromacrylsäure von der isomeren, von Wagner und Tollens als β bezeichneten.

Ihre Constitution und Bildung wird durch folgende Formeln ausgedrückt :



Bildung der β -Bibrompropionsäure aus α -Monobromacrylsäure.

Interessant war der Versuch, unserer Säure wieder HBr zuzuführen, da auf diese Weise die Bildung sowohl von α - als auch von β -Bibrompropionsäure denkbar ist.

Zu diesem Zwecke erhitzen wir etwas ganz reine α -Monobromacrylsäure mit ihrem 3- bis 4 fachen Gewicht rauchender Bromwasserstoffsäure einige Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf 100° , dampften darauf die etwas gefärbte Säure auf ein geringes Volum ab und ließen erkalten, worauf sich besonders beim Berühren mit einem Körnchen β -Bibrompropionsäure die schönen rhombischen Täfelchen dieser Säure abschieden, während im Gegentheil ein Berühren der im KrySTALLISIREN begriffenen Säure mit α -Bibrompropionsäure Zerfließen bewirkte.

Es ergibt sich aus diesem mehrfach immer mit demselben Resultat angestellten Versuche die merkwürdige Thatsache, daß sich aus der aus α -Bibrompropionsäure entstandenen α -Monobromacrylsäure nicht wieder dieselbe α -, sondern die isomere β -Bibrompropionsäure bildet. *Es hat sich also durch diese Operationen eine isomere Säure aus der anderen gebildet.*

Directe Umwandlung von α -Bibrompropionsäure in β -Säure.

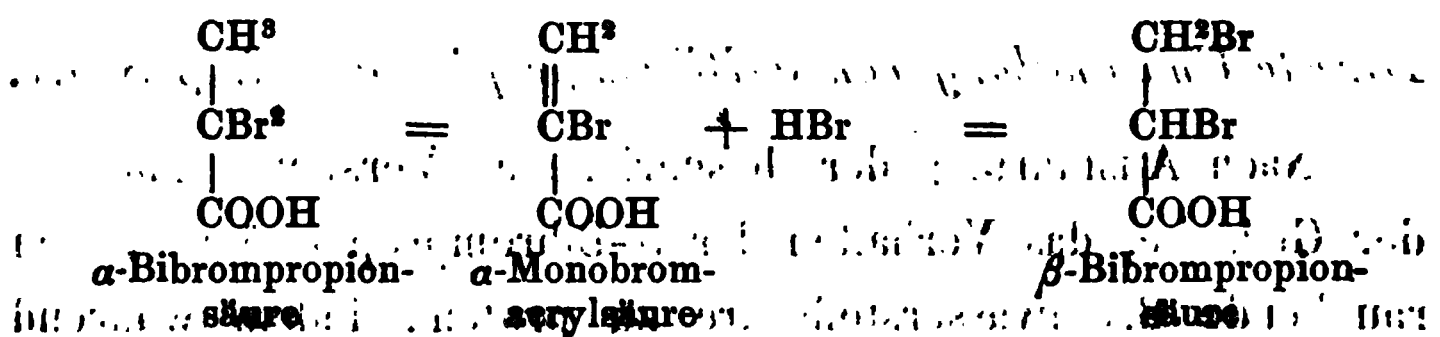
Nach Ausführung der beschriebenen Versuche kam uns der Gedanke, das Verhalten der α -Bibrompropionsäure gegen rauchende Bromwasserstoffsäure zu prüfen, indem während des Erhitzens abwechselndes Abspalten und Wiedieranlagern von HBr dissoelationsartig stattfinden konnte.

Hierzu erhitzen wir 6 Grm. reine α -Bibrompropionsäure mit 4 Grm. rauchendem HBr im zugeschmolzenen Rohr auf

100°, indem wir täglich öffneten *) und von Zeit zu Zeit Proben nahmen. Zuerst schied sich die in der Wärme stets gelöste Dibrompropionsäure in Krystallen aus, später als Oel, endlich blieb sie gelöst.

Nach achttägigem Erhitzen dampften wir den Röhreninhalt im Wasserbade ab, worauf sich nach dem Erkalten über Schwefelsäure die wohlbekannten Rhomben der β-Bibrompropionsäure zeigten; sie wurden durch mehrfaches Abpressen und Umkrystallisiren gereinigt und besaßen den von Münder und Tollens beobachteten Schmelzpunkt 64°.

Wir könnten diese directe Umwandlung von α-Bibrompropionsäure in β-Säure als exquisites Beispiel einer molecularen Umlagerung, hervorgerufen durch Wärme und den Contact mit rauchender Bromwasserstoffsäure, anführen; doch ziehen wir vor, diese unvollkommene Erklärung für die Fälle zu reserviren, in welchen es keine bessere giebt, und glauben, daß die besprochene Umwandlung einfach durch allmäliges abwechselndes Abspalten und Wiedieranlagern von HBr zu Stande gekommen ist, und gründen dies auf das Verhalten der α-Bibrompropionsäure beim Erhitzen, wobei sie sich unter Abgabe von HBr theilweise zersetzt; hierbei wird sie Monobromacrylsäure geben, welche bei Gegenwart von überschüssigem HBr mit diesem sich wieder verbindet:



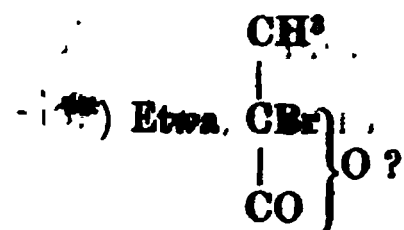
Die bei 220° ziemlich lebhafte Zersetzung der α-Bibrompropionsäure wird bei 100° und bei Gegenwart des überschüssigen HBr langsam vor sich gehen und deshalb ein acht

*) Es zeigte sich meist gelinder Druck im Inneren der Röhren.

Tage lang dauerndes Erhitzen erforderlich. Es läßt sich dieses Zerfallen und Wiederbilden mit manchen Dissociationsvorgängen vergleichen, bei denen ebenfalls die Molecule sich successive trennen und vereinigen; der Unterschied ist nur, daß die getrennten Molecule sich nicht auf dieselbe Weise wieder vereinigen, wie dies vorher der Fall gewesen war.

Die Entstehung von β -Dibrompropionsäure aus α -Säure*) ist von Wichtigkeit, weil sie eine neue Bestätigung der von uns vertheidigten Structur der Acrylsäure bildet. In der aus Propionsäure hergestellten α -Dibrompropionsäure ist die Existenz der Carboxylgruppe über jeden Zweifel erhaben, indem im entgegengesetzten Falle wohl kaum irgend eine Formel mehr sicher stehen würde. Der Austritt und die Wiederanlagerung von HBr lassen sich ungezwungen nur erklären, wenn man die Carboxylgruppe hierbei intact läßt; denn eine anderweitig vielleicht nach Art des Epichlorhydrins**) zu construierende Zwischenverbindung würde jedenfalls keine so entschiedene, der Monochloressigsäure an die Seite zu stellende Säure sein, wie es die Monobromacrylsäure ist.

*) Ein Versuch, aus β -Dibrompropionsäure vielleicht durch Erhitzen auf hohe Temperatur umgekehrt zur α -Säure zu gelangen, schlug fehl. Wir erhitzen 10 Grm. β -Säure im zugeschmolzenen Rohr vier Wochen lang auf 230° und erhielten, nachdem wir häufig den Inhalt der Röhre gepößt und immer unter den Zersetzungsproducten noch Rhomben von β -Säure erkannt hatten, zuletzt eine braune, schmierige Flüssigkeit, die sich der weiteren Untersuchung unzugänglich zeigte. Eben so wenig Erfolg hatte ein Versuch, β -Säure durch langes Erhitzen mit rauchendem HBr auf 230° in α -Säure umzuwandeln. Die Säure löste sich auf, schied sich erst als Krystalle, dann als Oel, endlich gar nicht mehr ab, und beim Abdampfen der Lösung blieb ein Syrup, der nicht zum Krystallisiren zu bringen war.



Somit ist also die Carboxylgruppe in der β -Bibrompropionsäure und ferner in der daraus entstehenden Acrylsäure enthalten.

XV. Ueber die β -Monobromacrylsäure aus β -Bibrompropionsäure;

von Rich. Wagner und B. Tollens.

Die vorliegende Abhandlung ist zum Theil von dem Wunsche veranlaßt worden, von der β -Bibrompropionsäure einen Uebergang zur α -Säure zu finden, um die Gleichheit der Structur beider Säuren zu beweisen. Zu diesem Zwecke suchten wir aus der β -Säure ein Molecul Bromwasserstoff abzuspalten, Bromacrylsäure zu bilden und den Bromwasserstoff nachher wieder anzulagern, und hofften auf diese Weise nicht wieder β - sondern α -Bibrompropionsäure zu erhalten. In dieser letzten Hinsicht haben wir nur theilweisen Erfolg gehabt; wir haben aus β -Bibrompropionsäure die Monobromacrylsäure erhalten, aber gefunden, daß sie beim Wiederalagern von Bromwasserstoff von neuem die β -Säure liefert, und dies Resultat steht im Einklange mit den aus der vorigen Abhandlung sich ergebenden, denn bei mäßig hoher Temperatur scheinen die die Bibrompropionsäure bildenden Atome überhaupt Neigung zu haben, die Lage der β -Säure anzunehmen. Die Monobromacrylsäure haben wir einer genauen Untersuchung unterworfen, sie als β -Säure von der von Philippi und Tollens hergestellten α -Bromacrylsäure unterschieden, ihre Constitution festgestellt und einige nicht unwichtige Zersetzungsproducte derselben studirt (siehe folgende Abhandlung XVI.).

Darstellung des β -monobromacrylsauren Kali's.

23 Grm. käufliches (87 procentiges) Kalihydrat wurden in 200 Grm. 90 procentigem Alkohol gelöst, die Lösung vom Bodensatz abgegossen und 40 Grm. reine β -Bibrompropionsäure *) hinzugesetzt. Es trat merkbare Erwärmung ein, und einmaliges Erhitzen im Wasserbade bis zum Kochen, wobei sich der die Mischung enthaltende Kolben am Rückflusskühler befand, genügte zur Beendigung der Reaction, welche also ungleich leichter vor sich geht als bei der isomeren α -Säure. Nach der Operation hatten sich grofse Mengen Bromkalium abgeschieden, die sich während des Erkaltens der Lösung noch beträchtlich vermehrten, und zugleich zeigten sich bald neben den compacten Bromkaliumkrystallen schöne Blättchen von Kaliummonobromacrylat, welche das Ganze zu einem Krystallbrei erstarren liefsen.

Um das Salz von Anfang an möglichst frei von Bromkalium zu erhalten, wurde während des Erkaltens der Lösung der Augenblick beobachtet, in welchem sich die ersten Krystalle des Bromacrylates ausschieden und dann die Flüssigkeit

*) Die β -Bibrompropionsäure haben wir nach den von Caspary und Tollens gegebenen Vorschriften (diese Annalen 167, 241) hergestellt. Die beste Ausbeute (119 Grm. reine β -Säure aus 173 Grm. Bibrompropylalkohol) erzielten wir, wenn die Temperatur des Wasserbades längere Zeit bei 30 bis 40° blieb, dann allmählig stieg und sich 6 Stunden bei 100° hielt. Was die von Münder und Tollens beschriebenen zwei Krystallformen der Säure anbetrifft, so hat es damit seine Richtigkeit; nur haben wir gefunden, dafs die eigentlich der reinen Säure zukommende Form die rhombischen Tafelchen sind, dafs dagegen die mehr compacten Gestalten bei Gegenwart von Spuren Oxalsäure entstehen können, indem reine Tafelchen bei Zusatz einer geringen Menge Oxalsäure nach dem Umschmelzen die andere Form annahmen und nicht mehr durchsichtig waren, sondern ein mehr opakes Ansehen zeigten, übrigens beim Berühren mit einem Stäbchen der reinen Tafelchen immer wieder Tafelchen gaben, siehe S. 351.

von dem früher ausgefallenen Bromkalium abgegossen. Nachher gelang es, durch wenige Krystallisationen aus Wasser, in welchem gegensätzlich zum Alkohol das Bromkalium viel löslicher ist als das Bromacrylat, und jedesmaliges Absaugen und Abpressen der erhaltenen Krystalle das Salz so rein zu erhalten, daß Silbersolution in seiner verdünnten Lösung keine Trübung mehr hervorbrachte.

Die Ausbeute an reinem Salze kann eine recht gute genannt werden, denn wir erhielten aus je 40 Grm. Dibrompropionsäure 27 bis 30 Grm. desselben.

Wir haben zur Darstellung meist die obigen Verhältnisse beibehalten, denn eine in grösserem Mafsstabe ausgeführte Operation mit 125 Grm. β -Säure, 69 Grm. Kalihydrat und 600 Grm. Weingeist mifslang, wahrscheinlich durch die zu starke Einwirkung, die den Alkohol zum Sieden brachte, vollständig, indem sich ein gallertartiger Körper, auf den wir in der Folge (Seite 354) zurückkommen werden, ausschied, und die geringe Menge des erhaltenen Salzes sich nur schwierig vom Bromkalium trennen liefs.

Das Kaliumsalz bildet prachtvoll glänzende, rechtwinkelige Blättchen, die sich auch unter dem Mikroskop als Blättchen zeigten, die jedoch durch eine eigenthümliche Streifung wie aus Nadeln zusammengesetzt erscheinen. Beim Umkrystallisiren haben wir gelegentlich mehrere Zoll lange schmale Rechtecke erhalten. Es ist löslich in Wasser und Alkohol, in ersterem schwer, in letzterem leichter als Bromkalium, was die oben angegebene Reinigung ermöglicht.

Das lufttrockene Salz verlor über Schwefelsäure wie bei 68° nicht an Gewicht.

I. 0,3916 Grm. lieferten 0,2755 CO_2 und 0,4505 H_2O .

II. 0,2490 Grm. gaben 0,1152 K^2SO_4 .

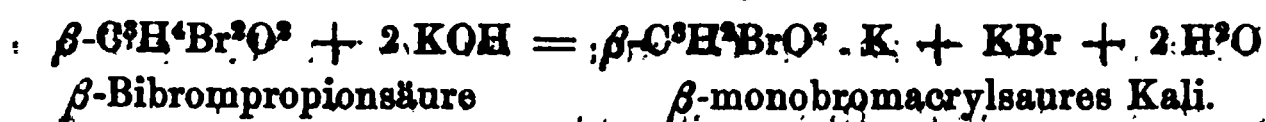
III. 0,3490 Grm. gaben 0,1619 K^2SO_4 .

IV. 0,2421 Grm. gaben 0,2420 AgBr .

	Berechnet	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C ^s	19,04	19,19	—	—	—
H ^s	1,06	1,28	—	—	—
Br	42,31	—	—	—	42,54
O ^s	16,92	—	—	—	—
K	20,66	—	20,77	20,82	—

Es scheint dies Salz nach den angegebenen *) Analysen bereits von Münder und Tollens erhalten zu sein, als sie, um das Kaliumsalz der β -Bibrompropionsäure darzustellen, eine alkoholische Lösung dieser Säure mit Kalilauge neutralisirten, und die von ihnen beschriebenen prachtvollen Blättchen wie auch der als Nebenproduct beobachtete sich ausscheidende zähe Körper bestätigen diese Vermuthung.

Es ist das monobromacrylsäure Kali aus β -Bibrompropionsäure nach folgender Gleichung entstanden:



Auf dieselbe Weise hat die α -Bibrompropionsäure Monobromacrylsäure geliefert (siehe Abhandlung XV.), doch sind die entstandenen Kaliumsalze nicht identisch; denn das von Philippi und Tollens erhaltene bildete, wie beschrieben, schöne Rhomben, während das von der β -Säure derivirende nie etwas Aehnliches zeigte, wenn wir auch durch Berührung des krystallisirenden Salzes mit einer Spur seines Isomeren auf die Form einzuwirken suchten. So bezeichnen wir also unsere Säure als β -Monobromacrylsäure.

Darstellung der freien β -Monobromacrylsäure ($\beta\text{-C}^3\text{H}^3\text{BrO}^2$).

Hierzu wurde das Kaliumsalz in möglichst wenig Wasser gelöst, vorsichtig mit etwas mehr als der berechneten Menge Schwefelsäure versetzt und dann mit alkoholfreiem Aether

*) Diese Annalen 187, 232.

ausgeschüttelt. Bei Zusatz von wenig Aether sank derselbe sofort zu Boden und konnte leichter von der wässerigen Flüssigkeit getrennt werden, als wenn bei Zusatz von größeren Mengen die ätherische Säurelösung suspendirt blieb oder an die Oberfläche stieg. Der bei 50° verdampfte Aetherauszug hinterließ eine feste, schön krystallinische Masse, welche den Schmelzpunkt 63 bis 65° zeigte, und nach zweimaligem Schmelzen mit wenig Wasser und Abpressen wurde die Säure rein und weiß von constantem Schmelzpunkt 69 bis 70° erhalten.

Die Monobromacrylsäure krystallisirt in prachtvoll glänzenden quadratischen Tafeln, deren Gröfse oft 1 bis 1½ Zoll erreichte. Oefters wurde sie auch in grossen Krystallen erhalten, die eine deutlich ausgeprägte Combination der Grundpyramide und des Orthoprismas waren. Sie besitzt einen an Propionsäure erinnernden Geruch, und erzeugt, auf zarte Hautstellen gebracht, Brandwunden ähnliche Verletzungen.

Zur Bestimmung des Siedepunktes derselben wurden vier Grm. der Säure destillirt, wobei jedoch unter starker innerer Reaction, deren Heftigkeit das Thermometer rasch auf 195° steigen liefs, Bromwasserstoff ausgestofsen wurde. Das geringe dabei erhaltene Destillat, welches krystallinisch erstarrte, bestand aus unreiner β -Monobromacrylsäure, denn sein Schmelzpunkt lag bei 64 bis 68°. Der im Retörtchen gebliebene Rückstand dagegen war zum Theil verkohlt; der weifs gebliebene Antheil wurde beim Behandeln mit Wasser gallertartig und löste sich weder in Wasser, noch in Alkohol oder Aether, und eine Probe desselben lieferte bei fortgesetztem Erhitzen als Destillat eine ölige Flüssigkeit, welche über Schwefelsäure krystallinisch erstarrte.

Bei längerem Aufbewahren am Lichte giebt die Säure Bromwasserstoff ab und geht in eine braunschwarze, syrup-

förmige Flüssigkeit über, die sich leicht in Alkohol, Wasser und Kalilauge löst.

Beim Stehen über Schwefelsäure werden die Säurekrystalle auch unter Abschlufs des Lichtes weiß und weich, zeigen jedoch noch ihre ursprüngliche Form, welche indessen beim Behandeln mit Wasser sich verliert, indem ein in diesem wie in Alkohol unlöslicher Körper zurückbleibt, von dem später (S. 355) die Rede sein wird. An einem feuchten dunklen Orte dagegen hält sich die Säure unverändert.

I. 0,3368 Grm. gaben 0,3415 CO_2 und 0,0570 H_2O .

II. 0,2446 Grm. gaben 0,3039 AgBr.

	Berechnet	Gefunden
C^3	23,84	23,95
H^3	1,99	1,63
Br	52,98	52,87
O^3	21,19	—

In einer Probe Säure, welche zwei Tage lang dem Licht- und Luftzutritt ausgesetzt gewesen war, fand sich ein etwas geringerer Gehalt an Brom:

0,2503 Grm. gaben 0,3071 AgBr, entsprechend 52,21 pC. Br.

Natriumsalz $\beta\text{-C}^3\text{H}^2\text{BrO}^2 \cdot \text{Na} + \text{H}_2\text{O}$. — Dieses sehr leicht lösliche Salz wurde durch Neutralisiren einer 50° warmen alkoholischen Säurelösung mit kohlensaurem Natron und Verdunsten der Lösung an einem warmen Ort in Warzen gewonnen, welche aus mikroskopischen, büschelförmig gruppirten Krystallen bestehen.

I. 0,6690 Grm. lufttrockenes Salz verloren nach viertägigem Stehen über Schwefelsäure und nach dem Erhitzen auf 52° 0,0672.

II. 0,209 Grm. trockenes Salz gaben 0,0865 Na_2SO_4 .

	Berechnet nach obiger Formel	Gefunden
H_2O	9,42	10,04
Na. (im wasserfr. Salz)	13,29	13,41.

Ammoniumsalz $\beta\text{-C}^3\text{H}^2\text{BrO}^2 \cdot \text{NH}_4$. — Dieses Salz wurde durch Einwirkung von aus Ammoniakflüssigkeit sich ent-

wickelndem NH^3 auf die freie Säure gewonnen (siehe S. 320).
Es krystallisirt in schönen Blättchen.

0,2340 Grm. gaben 18 CC. N bei 25° und 752,5 MM. Druck, entsprechend 0,01986 N.

	Berechnet	Gefunden
N	8,33	8,47.

Silbersalz $\beta\text{-C}^3\text{H}^3\text{BrO}^2\text{.Ag}$. — Es wurde durch Fällung der Lösung des Kaliumsalzes mit einer concentrirten Silbernitratlösung dargestellt. Um es völlig frei von Bromsilber zu erhalten, beseitigten wir die zuerst abgeschiedene Portion. Der mit alkoholischem Wasser ausgewaschene Niederschlag wurde im Dunkeln getrocknet.

Das β -monobromacrylsäure Silber besteht aus glänzenden, in Wasser schwerlöslichen Blättchen.

0,1914 Grm. gaben nach dem Erhitzen mit Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohre 0,1384 AgBr.

	Berechnet	Gefunden
Br	31,01	30,77
Ag	41,86	41,54.

Calciumsalz $(\text{C}^3\text{H}^2\text{BrO}^2)^2\text{Ca} + 4\text{H}^2\text{O}$. — Diese Verbindung wurde durch Sättigen einer concentrirten alkoholischen Säurelösung, welche im Wasserbade auf 50 bis 60° erwärmt wurde, mit gepulvertem Doppelspath dargestellt. Nach erfolgter Filtration wurde die Lösung in flachen Schalen an einem warmen Orte verdunstet, worauf das Salz rein und bromcalciumfrei zurückblieb. Es bildet seideglänzende, verfilzte Nadeln und verwittert an der Luft.

I. 1,6686 Grm. verloren bei dreitägigem Trocknen über Schwefelsäure 0,181 oder 10,84 pC. Wasser *).

II. 0,2235 Grm. des getrockneten Salzes gaben 0,1538 CO^2 und 0,0479 H^2O .

III. 0,3377 Grm. des getrockneten Salzes gaben 0,1209 CaSO^4 .

14,81

*) Das Salz zeigte bei weiterem Trocknen und bei 63° ein merkwürdiges Schwanken des Gewichts, sogar bedeutende Gewichtszunahme, während es sich röthlich färbte.

IV. 0,2566 Grm. des getrockneten Salzes gaben 0,0938 CaSO_4 .

V. 0,2512 Grm. desselben Salzes gaben 0,2507 AgBr . Die Wasserbestimmung deutet an, daß von den $4\frac{1}{2}$ Mol. H_2O , $2\frac{1}{2}$ über Schwefelsäure entweichen und die Daten der übrigen Bestimmungen passen auf ein nur noch 2 Mol. H_2O enthaltendes Salz.

	Berechnet für $(\text{C}^3\text{H}^2\text{BrO}^2)_2\text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O}$	Gefunden			
		II.	III.	IV.	V.
C	19,15	18,77	—	—	—
H	2,13	2,38	—	—	—
Br	42,55	—	—	—	42,47
O	25,53	—	—	—	—
Ca	10,64	—	10,58	10,75	—

Eine auffallende Veränderung war an dem getrockneten Salze eingetreten, denn während das nur lufttrockene unverändert aufbewahrt werden konnte, zerfloß das erstere nach einiger Zeit, färbte sich braun und hinterließ eine braune nicht gelöste Masse. In der wässerigen Lösung konnte Bromcalcium nachgewiesen werden und gab Ammoniak einen in Essigsäure leicht löslichen braunen Niederschlag.

Baryumsalz $\beta-(\text{C}^3\text{H}^2\text{BrO}^2)_2\text{Ba} + 4\text{H}_2\text{O}$. — Es wurde wie das Calciumsalz leicht durch Sättigen der Lösung der Säure in Alkohol mit kohlensaurem Baryt dargestellt und in nadelförmigen, aus mikroskopischen rhombischen Tafeln bestehenden Krystallen erhalten. Es ist in Alkohol und heißem Wasser leicht löslich.

0,9283 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei dreitägigem Stehen über Schwefelsäure nur geringe Mengen Wasser (0,0022 Grm.) und das Gewicht blieb auch beim Erhitzen auf 55° constant. Die nachstehenden Analysen zeigen jedoch, daß dies Salz nicht wasserfrei ist, sondern 4 Mol. Wasser enthält.

- I. 0,16475 Grm. gaben 0,07665 BaSO_4 .
- II. 0,2227 Grm. gaben 0,1037 BaSO_4 .
- III. 0,1886 Grm. gaben 0,1406 AgBr .
- IV. 0,2465 Grm. gaben 0,1142 BaSO_4 .

Berechnet nach		Gefunden			
$(C^3H^2BrO^2)^2.Ba + 4H^2O$		I.	II.	III.	IV.
Ba	26,91	27,36	27,38	—	27,24
Br	31,43	—	—	31,72	—

Dagegen verlangt das wasserfreie Salz 31,35 pC. Ba und 36,61 pC. Br.

Strontiumsalz. — Dieß Salz versuchten wir durch Neutralisiren einer alkoholischen Säurelösung mit gepulvertem Strontianit darzustellen. Der erste mit 4 Grm. β -Säure unternommene Versuch lieferte jedoch gar keine Krystalle, und eine zweite mit 6 Grm. versuchte Darstellung, wobei zur Beseitigung der noch sauren Reaction der Lösung etwas Aetzstrontian hinzugesetzt wurde, nur wenig über ein Decigramm eines aus feinverzweigten Nadeln bestehenden Salzes.

Die mit der ganzen Menge versuchte Wasserbestimmung des lufttrockenen Salzes stimmt allenfalls mit der Formel $(C^3H^2BrO^2)^2Sr + H^2O$, denn

0,1062 Grm. verloren über Schwefelsäure und nachher auf 52° erhitzt 0,0046 oder 4,33 pC., während die Formel 4,44 pC. verlangt.

Eine Strontiumbestimmung dagegen ergab ein ganz verschiedenes Resultat, denn

0,1016 Grm. des trockenen Salze gaben 0,0303 $SrSO^4$ oder 14,22 pC. Sr, statt der von obiger Formel verlangten 22,58 pC. Sr, so daß vielleicht Polymerisirung der Säure stattgefunden hat.

Wegen der Schwierigkeit, das Salz zu erhalten, haben wir eine weitere Bereitung desselben nicht unternommen.

Bleisalz $\beta-(C^3H^2BrO^2)^2Pb$. — Es wurde durch Saturation einer $4\frac{1}{2}$ Grm. Säure enthaltenden warmen alkoholischen Lösung mit frisch gefälltem Bleioxydhydrat und langsames Verdunsten des Filtrats in aus mikroskopischen Täfelchen zusammengesetzten Blättern erhalten. Es ist wasserfrei.

0,1837 Grm. gaben 0,1087 $PbSO^4$.

Gefunden 40,42 pC. Pb.

Berechnet 40,83 pC. Pb.

Zinksalz β -($\text{C}^3\text{H}^3\text{BrO}^2$) ^2Zn . — Durch Neutralisation einer warmen alkoholischen Säurelösung mit Zinkweiss resultirte nach allmählichem Verdunsten des Filtrats, das aus mikroskopischen, oft kreuzförmig verwachsenen Täfelchen bestehende Zinksalz. Es ist wasserfrei und in Alkohol schwer löslich.

0,2114 Grm. gaben 0,0944 ZnSO^4 .

	Berechnet	Gefunden
Zn	17,85	18,06.

Darstellung des β -Bromacrylsäureäthers.

Ungleich grössere Schwierigkeit als die Darstellung der Salze unserer Säure bietet die Bereitung ihrer Aether, besonders da man den allgemeinen Weg der Aetherificirung, d. h. Behandeln der Säure mit Salzsäuregas und dem betreffenden Alkohol, hier nicht anwenden kann, indem die Salzsäure sich jedenfalls an die Säure anlagern und eine Bromchlorpropionsäure bilden würde. Der bei Herstellung der Acrylsäureäther angewandte Weg, d. i. die Behandlung des Aethers derjenigen Säure, welche im freien Zustande zur gewünschten freien Säure führt, mit demselben Mittel (Kalihydrat), welches bei den freien Säuren zum Ziele bringt, konnte hier ebenfalls nicht versucht werden, indem Kalihydrat die Verbindung zwischen Alkohol und Säure gelöst haben würde. So blieb nichts übrig, als den zweiten allgemeinen Weg der Aetherdarstellung einzuschlagen, nämlich den Aether aus einem Salze der Säure und einem Bromide des betreffenden Alkohols zu bilden.

Zunächst wurden 6 Grm. β -Kaliumsalz, 6 Grm. Bromäthyl und 3 Grm. Alkohol im zugeschmolzenen Rohr im Wasserbade erwärmt. Nach sechsständigem Erhitzen war der Inhalt der Röhre völlig verändert, und über einer zusammengeballten gelben Masse befand sich eine weingelbe, wie Acrylsäureäther riechende Flüssigkeit. Dieses Oel wurde mehrere Mal mit

Hochsatzlösung gewaschen, darauf, da es schleimig wurde, mit dem übrigen Röhreninhalt vereinigt und mit Wasserdampf destillirt. Hierbei wurde eine geringe, nähere Untersuchung nicht erlaubende Menge eines farblosen Oeles erhalten.

Ein zweiter mit 15 Grm. Kaliumsalz, 10 Grm. Bromäthyl und 4 Grm. Alkohol angestellter Versuch lieferte ebenfalls kein befriedigendes Resultat. Die durch Destillation über freiem Feuer erhaltene Flüssigkeit ging zum größten Theil zwischen 39 und 42° über, war also wohl Bromäthyl, das Thermometer stieg jedoch auf gegen 152°.

Günstigere Resultate lieferte das β -Silbersalz. Aus 17 Grm. Kaliumsalz wurde mit Silbernitrat das entsprechende Salz gefällt, ausgewaschen und mit Ueberschuß an Bromäthyl 2½ Stunden im verschlossenen Rohr auf 100° erhitzt, und darauf die überstehende Flüssigkeit zunächst auf dem Wasserbade, dann über freiem Feuer mit Wasser destillirt, wodurch ein gelbes Oel erhalten wurde. Durch Erhitzen des in der Röhre befindlichen Rückstandes erhielten wir noch weitere kleine Mengen dieses Oeles. Das mit Chlorcalcium getrocknete Oel lieferte beim Fractioniren bei 39 bis 42° und bei 155 bis 158½° siedende Producte, während oberhalb 159° eine starke Entwicklung weißer Dämpfe eintrat und die zwischen 50 und 155° siedenden Fractionen recht unbedeutend waren. Eine engere Fractionirung des bei 155 bis 158½° siedenden Liquids mußte unterbleiben, da, wie ausgeführte Destillationsproben zeigten, es sich in der Wärme in einen festen weißen Körper umwandelt (siehe S. 359), zugleich trat wieder etwas einer in Wasser untersinkenden, leicht flüchtigen Flüssigkeit, jedenfalls Bromäthyl auf (siehe S. 360). Die Analyse zeigte, daß wir den gewünschten β -Bromacrylsäureäther erhalten haben, und sind die geringen Abweichungen der Zahlen auf die Gegenwart von Spuren von fremden Substanzen zurückzuführen.

0,1530 Grm. gaben 0,1828 CO_2 und 0,0644 H_2O
 0,1480 Grm. gaben 0,1582 AgBr.

	Berechnet für $\text{C}^2\text{H}^2\text{BrO}^2 \cdot \text{C}^2\text{H}^6$	Gefunden
C	33,52	32,50
H	3,91	4,68
Br	44,69	45,49
O	—	—

Da die Darstellung des Aethyläthers sich als so schwierig erwiesen hatte, glaubten wir keinen gröfseren Erfolg bei den übrigen Aetherarten hoffen zu dürfen und standen von weiteren derartigen Versuchen ab, uns mit dem Resultate begnügend, dafs der Aether existenzfähig ist, sich jedoch leicht zersetzt, unter Bildung einer gallertartigen Masse, von welcher später die Rede sein wird (folg. Abhandl.) und von Bromäthyl.

Anlagerung von Bromwasserstoff an β -Monobromacrylsäure.

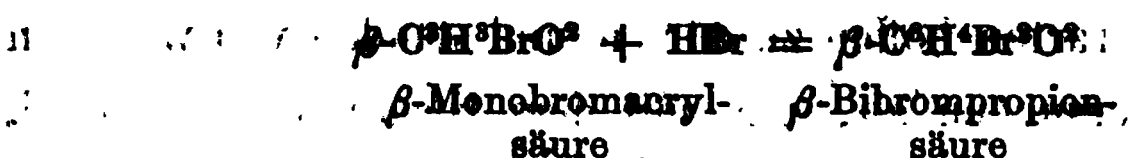
Wie Eingangs dieser Abhandlung erwähnt, hofften wir durch diese Reaction nicht wieder zur β -Bibrompropionsäure, sondern zur α -Bibrompropionsäure zu gelangen, doch vergebens; denn es bildet sich dieselbe β -Säure wieder zurück, von der wir ausgegangen sind.

Hierzu erhitzen wir im zugeschmolzenen Rohr 4 Grm. Monobromacrylsäure mit 12 Grm. rauchender Bromwasserstoffsäure sechs Stunden lang im Wasserbade und reinigten die dadurch gewonnenen Krystalle durch Umschmelzen und Pressen, wobei der Schmelzpunkt von 59 auf $63\frac{1}{2}$ bis $64\frac{1}{2}^\circ$ stieg. Wie der Schmelzpunkt war die Form der Krystalle mit derjenigen der β -Bibrompropionsäure identisch *), wie die Messung der Winkel unter dem Mikroskop zeigte; denn wir fanden für den

*) Besonders schöne Individuen erhielten wir, wenn wir beim Schmelzen eines mikroskopischen Objectes etwas Bibrompropylalkohol hinzusetzten (siehe S. 317), welcher als Mutterlauge diente.

kleineren Winkel α verschiedener Rhomben $65^{\circ}9'$ und $66^{\circ}19'$, für den größeren β $112^{\circ}31'$, $112^{\circ}59'$ und $112^{\circ}23'$, während wir an einem ähnlichen Präparate der ursprünglichen β -Bibrompropionsäure für α $67^{\circ}9'$ und für β $112^{\circ}43'$ fanden und Caspary und Tollens für dieselben mittelst des Anlegegoniometers gemessenen Winkel $65\frac{1}{2}$ bis $66\frac{1}{2}^{\circ}$ und 115 bis 116° angeben *).

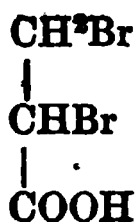
Es hat also bei der Anlagerung von HBr die folgende Reaction stattgefunden:



Schlussfolgerungen.

Fassen wir die in dieser Abhandlung und zugleich die von Philippi und Tollens gefundenen Thatsachen zusammen, so sind wir im Stande, die Structurformel der β -Bromacrylsäure zu bestimmen.

Aus β -Bibrompropionsäure



können durch Verlust von HBr nur zwei Bromacrylsäuren entstehen, nämlich



α -Bromacrylsäure



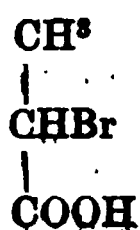
β -Bromacrylsäure

und die von Philippi und Tollens erhaltene Monobromacrylsäure liefert den Schlüssel zur Structur der unserigen;

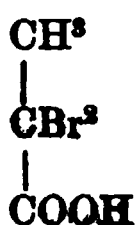
*) Diese *Annalen* **163**, 241.

denn da die beiden Säuren nicht identisch sind und die α -Säure die Formel I. besitzt, so muß unsere β -Bromacrylsäure nach Formel II. constituirt sein.

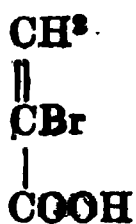
Wir gestehen, daß wir durch dies Resultat eben so befremdet waren, wie der Umstand, daß die α -Bromacrylsäure beim Behandeln mit HBr in β -Bibrompropionsäure übergeht, uns überraschte. Wir glaubten nämlich, die an manchen Orten beobachtete Neigung des Broms, sich dem schon in einer Verbindung enthaltenen, sowie der Carboxylgruppe zu nähern, auch hier vermuthen zu dürfen und erwarteten deshalb, daß so gut wie aus



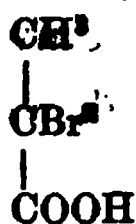
oder der Monobrompropionsäure durch weiteren Eintritt von Brom



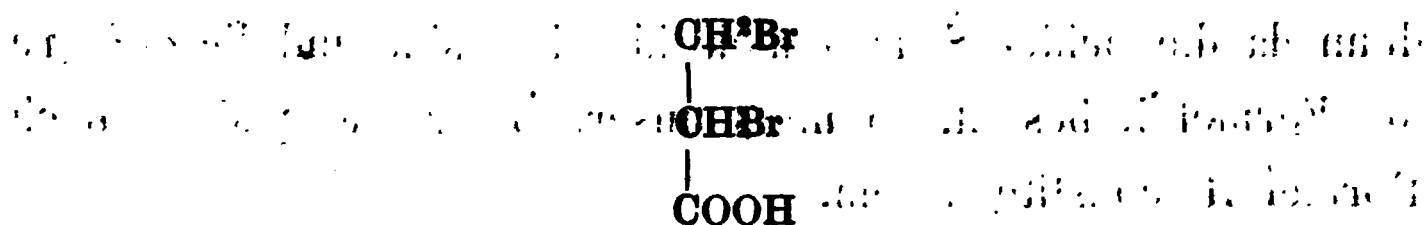
oder die α -Bibrompropionsäure entsteht, indem sich das zweite Bromatom neben das erste lagert, auch aus



oder der α -Monobromacrylsäure durch Anlagern von HBr



oder die α -Bibrompropionsäure sich bilden würde, in welcher die beiden Bromatome einander genähert sind. Ebenso sollte man meinen, daß beim Herausnehmen von HBr aus der β -Bibrompropionsäure oder



dieß nicht das am mittleren Kohlenstoffatom liegende Brom erfordern würde, sondern das entferntere.

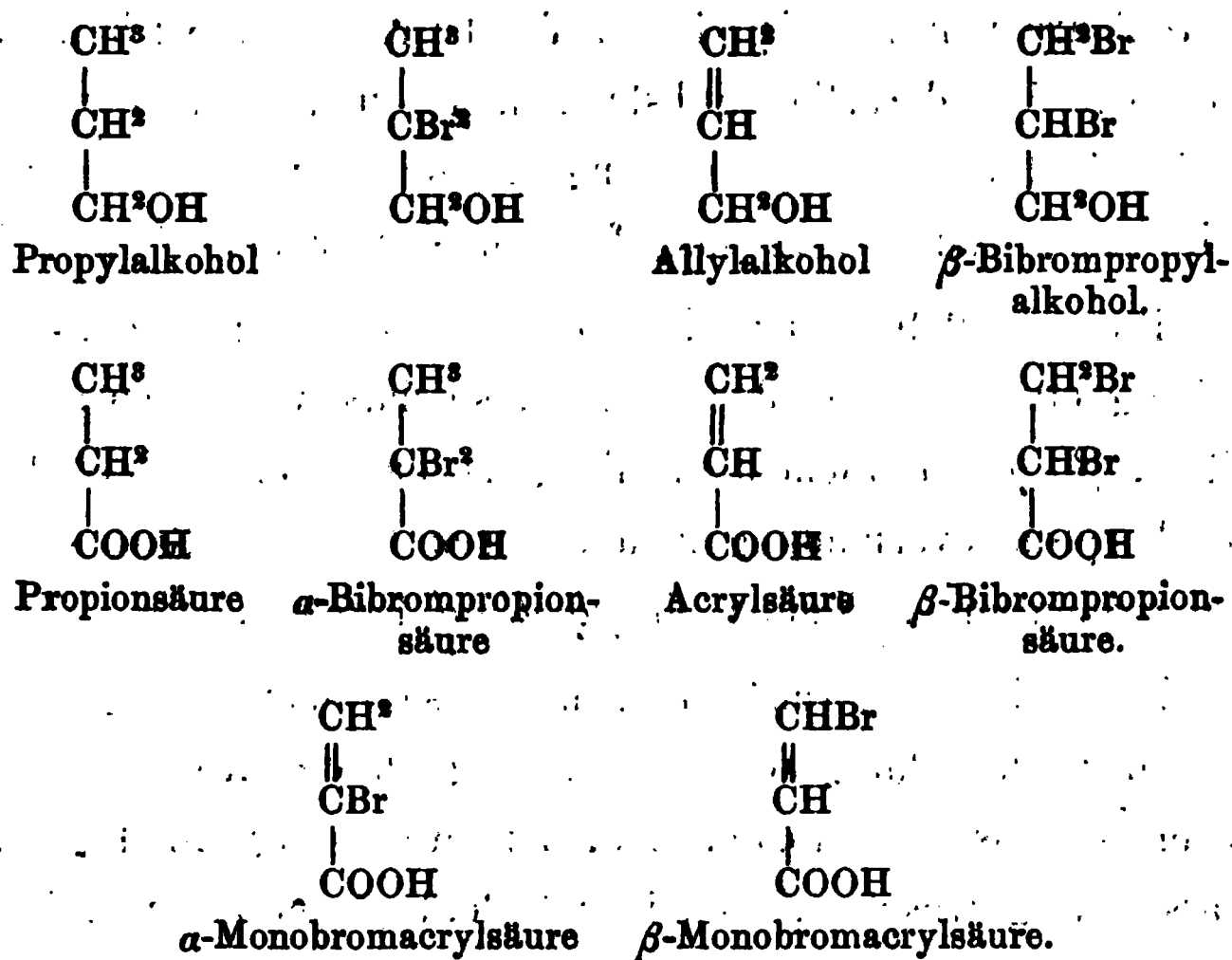
Man kann, um diese scheinbare Anomalie in der Aeufserung der Verwandtschaftskräfte zu erklären, seine Zuflucht zur Betrachtung der Temperaturen nehmen, in denen die Reactionen vor sich gehen. Es ist in der That nicht undenkbar, daß ein Körper wie das Brom, welcher bei 230° oder der Temperatur, in welcher die Substitution in der Monobrompropionsäure eintritt, Neigung besitzt, sich in die Nähe der Carboxylgruppe zu begeben, bei 100° oder der Temperatur der eben beschriebenen Reactionen entgegengesetzte Affinitätserscheinungen zeige, wie ja Brom und Chlor beim substituierenden Eintritt in das Toluol je nach der Temperatur die Haupt- oder die Nebenkette vorziehen, so gebromtes und gechlortes Toluol oder Benzylbromid und -chlorid bildend *).

Die β -Monobromacrylsäure und ihr Vergleich mit der isomeren α -Säure bestätigen die Untersuchungen, welche unternommen waren zum Zweck der Bestimmung der Lagerung der Allyl- und Acrylderivate. Vom Allylalkohol gelangte man hierbei durch Benutzung seines Bromadditionsproductes (oder des β -Bibrompropylalkohols) zur β -Bibrompropionsäure, deren Constitution durch Vergleichung mit der isomeren α -Säure aus Propionsäure und durch Umwandlung der α -Säure in dieselbe noch genauer festgestellt wurde, als es auf andere Weise

*) Vielleicht spielt auch die Gegenwart oder Abwesenheit des Wassers, das ist die Concentration der Bromwasserstoffsäure, eine Rolle dabei (siehe Reboul, diese Annalen 155, 81) und wäre zu versuchen, ob β -Bromacrylsäure mit HBr-Gas in α -Bibrompropionsäure sich verwandelt.

schon geschehen war. Hierdurch war zugleich die Structur der durch Bromentziehung daraus entstehenden Acrylsäure und die allgemeine Structur der durch HBr-Verlust sich bildenden Bromacrylsäuren bestimmt und das nähere Studium der letzteren ergab ihre genauere Lagerung.

Folgende Uebersicht wird den Zusammenhang der Allyl- und Acrylgruppe mit den Propyl- und Propionsäurederivaten noch anschaulicher machen:



XVI. Nebenproducte der Darstellungen von β -Monobromacrylsäure, Acrylcolloide;

von Rich. Wagner und B. Tollens.

Mehrfach haben wir lästige gallertartige Stoffe erwähnt, welche im Laufe der vorigen Arbeiten aufgetreten sind und die Ausbeute an den Hauptproducten wesentlich geschmälert

haben. Schon Münder und Tollens *) erhielten eine derartige Gallerte, welche sich bei den Versuchen der Darstellung des bibrompropionsauren Kali's und Baryts gebildet hatte, und in unserer Arbeit sind ähnliche Stoffe besonders an drei Orten aufgetreten. Erstens bei der Darstellung der β -Monobromacrylsäure, speciell in einer durch die Heftigkeit der Reaction misslungenen Operation (S. 338) mit größeren Mengen Material, zweitens geht die β -Monobromacrylsäure (ähnlich auch die α -Säure von Philippi und Tollens) beim Aufbewahren leicht in eine derartige Substanz über, und endlich entstand sie in nicht unbedeutender Menge in den zur Gewinnung des β -Bromacrylsäureäthers ausgeführten Versuchen.

Die so entstehenden Körper scheinen je nach der Darstellung etwas verschieden zu sein, so daß wir sie einstweilen mit α , β , γ unterscheiden, übrigens nach ihrer Entstehung aus Acrylsäureverbindungen und ihren Eigenschaften sie mit dem gemeinsamen Namen *Acrylcolloid* belegen.

Der bei der erwähnten Bromacrylsäuredarstellung in genügender Quantität gewonnene zähe gelbliche Körper wurde, da er in Wasser unlöslich ist, zur Reinigung 14 Tage mit Wasser ausgewaschen, wobei er bedeutend an Volum zunahm und eine äußerst lockere Gallerte bildete, die nach dem Trocknen einen so geringen Raum einnahm, daß der Inhalt einer Schale dann nur eben den Boden derselben bedeckte.

Die getrocknete, der Gelatine sehr ähnliche Masse ist fast farblos und brom- wie kaliumfrei.

Die Analyse des über Schwefelsäure getrockneten α -Acrylcolloides gab folgende Zahlen :

0,1670 Grm. gaben 0,2464 CO_2 und 0,0655 H_2O , aus denen die Formel $\text{C}^3\text{H}^4\text{O}^3$ (oder ein Vielfaches) resultirt.

*) Diese Annalen **1827**, 231 und 234.

	Berechnet	Gefunden
C ^s	40,91	40,24
H ⁴	4,55	4,86
O ^s	54,55	—

Eine Analyse der von Münder und Tollens schon erhaltenen, in geringer Menge uns zur Verfügung stehenden ganz ähnlichen Gallerte gab ein ähnliches Resultat, denn

0,0984 Gm. gaben 0,1486 CO² und 0,0451 H²O oder 41,19 pC. C und 5,09 pC. H.

Diese Substanz ist also wohl identisch mit der von uns erhaltenen.

Die Gallerte ist äußerst wenig reactionsfähig. Der in Wasser, Alkohol und Aether unlösliche Körper wird durch Kalilauge nur gelblich gefärbt. Aus der aufgequollenen Gallerte schlagen Schwefelsäure wie auch Salzsäure und Salpetersäure sie in compacteren weissen Flocken nieder. Brom lagert sich weder an feuchte noch an trockene Gallerte an, Jod ist ohne Wirkung. Concentrirtes Ammoniak löst sie bis auf wenige Stäubchen, in der ammoniakalischen, optisch unwirksamen Lösung bringt Salzsäure keinen Niederschlag hervor.

Eine dieselbe Zusammensetzung wie die oben beschriebene Substanz zeigende, jedoch etwas von ihr verschiedene Verbindung ist das aus β -Monobromacrylsäure durch spontane Zersetzung erhaltene β -Acrylcolloid (S. 341). Sie zeigte noch die Form der Säure, wurde in Berührung mit Wasser zwar weich, zeigte jedoch nicht das glasige Aeusere, wie die vorige Verbindung, sondern bildete eine unregelmässig zusammengeballte poröse Masse. Nach längerer Digestion mit häufig erneutem Wasser, wobei letzteres stark sauer reagierte und acrylsäureartig roch *), war sie bromfrei, da eine mit

*) Aus diesen Waschwassern haben wir durch Behandeln mit Bleiglätte und Kohlensäure zwei Bleisalze erhalten, die sich durch verschiedene Löslichkeit unterschieden. Der schwerer lösliche

Natrium geschmolzene Probe mit Silbersolution keine Reaction gab.

0,2428 Grm. gaben 0,3676 CO^2 und 0,0964 H^2O .

	Berechnet	Gefunden
C^3	40,91	41,29
H^4	4,55	4,41
O^3	54,55	—

Von Säuren wird diese Substanz nicht angegriffen, Kalilauge bewirkt Gelbfärbung; concentrirtes Ammōniak löst sie leicht, aus dieser Lösung wird sie jedoch durch Salzsäure in weissen Flocken gefällt, was neben dem Aeufsern sie von dem gleich zusammengesetzten α -Colloïd unterscheidet.

Ein dritter mit den vorigen gleichfalls isomerer Körper ist die bei der Aetherdarstellung mittelst des Kaliumsalzes (S. 350) erhaltene zusammengeballte Masse. Sie wurde ebenfalls durch Auswaschen mit Wasser brom- und aschenfrei erhalten.

0,1790 Grm. gaben 0,2678 CO^2 und 0,0733 H^2O .

	Berechnet	Gefunden
C^3	40,91	40,81
H^4	4,55	4,55
O^3	54,55	—

Ihrem Aeufsern nach ist diese Substanz weit verschieden von dem α -Acrylcolloïde, aber sehr ähnlich dem aus der

bestand aus kleinen Nadeln, die sich unter dem Mikroskop in Täfelchen zerlegen liessen, sich als wasserfrei erwiesen und 85,48 pC. Blei enthielten; denn 0,2271 Grm. gaben 0,2890 PbSO^4 . Das leichter lösliche Salz bildete fein verzweigte Nadeln, welche 14,37 pC. Wasser enthielten und in getrocknetem Zustande 39,13 pC. Pb gaben; denn 0,4032 Grm. lufttrockenes Salz verloren über Schwefelsäure 0,0562] und bei 60° noch 0,0010 Grm. und 0,2219 des wasserfreien Salzes gaben darauf 0,1271 PbSO^4 .

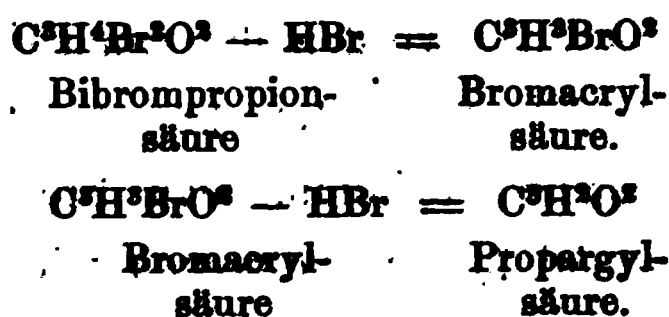
Diese Zahlen würden auf ein wasserhaltiges Bleimonobromacrylat von der Formel $(\text{C}^3\text{H}^3\text{BrO}^2)^3\text{Pb} + 5\text{H}^2\text{O}$ passen.

	Berechnet	Gefunden
	im lufttrockenen Salz	
H^2O	15,07	14,37
	im getrockneten Salz	
Pb	40,83	39,13.

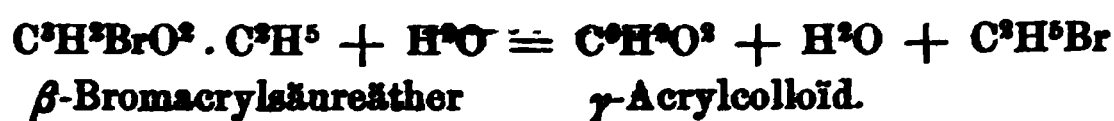
β -Monobromacrylsäure beim Stehen über Schwefelsäure sich bildenden Körper, von dem sie sich eigentlich nur durch ihre Unlöslichkeit in Ammoniak unterscheidet. Brom, Salzsäure und kalte wie kochende verdünnte Schwefelsäure sind ohne Wirkung. Kalilauge färbt sie gelb. Concentrirtes Ammoniak färbt sie gelb, und nach längerer Zeit schwillt sie darin zu einer weissen schleimigen Masse auf, die sich nicht in Wasser löst. Beim Destilliren verkohlt sie unter Ausgabe von Dämpfen, die sich zu acrylsäureartig riechenden Oeltröpfchen condensiren.

Ueber die Constitution dieser Acrylcolloide wagen wir bis jetzt kaum Vermuthungen zu äussern. Die empirische Zusammensetzung wird, wie angegeben, durch die Formel $C^3H^4O^3$ ausgedrückt, und am natürlichsten scheint es, diese Formel in $C^3H^2O^3 + H^2O$ zu zerlegen, was dem Hydrate einer Säure $C^3H^2O^3$ entsprechen würde, die zur Acrylsäure im selben Verhältniss steht wie diese zur Propionsäure, nämlich 2 H weniger enthält.

Diese wasserstoffärmere Säure würde ihre Entstehung einem Austritt von HBr aus Monobromacrylsäure verdanken, wie er das erste Mal von Bibrompropionsäure zur Bromacrylsäure geführt hat:



In der That entstehen die beschriebenen Substanzen unter Umständen, welche solche HBr-Abspaltung anzeigen, nämlich bei Gegenwart von Aetzkali (α -Colloïd), unter Ausstossung von HBr Dampf (β -Colloïd), und endlich aus dem β -Bromacrylsäureäther durch Zersetzung unter Freiwerden von Bromäthyl:



Es ist klar, daß die Eigenschaften einer Säure $C^3H^2O^4$ (etwa einer vom Propargylalkohol derivirenden Propargylsäure) von den von uns an den Colloiden beobachteten weit entfernt sein werden; denn aller Wahrscheinlichkeit nach ist sie der Acrylsäure einigermaßen nahestehend.

Unsere Verbindungen ähneln im Gegentheil außerordentlich den Stoffen, welche vielfach durch spontane Veränderung ungesättigter Körper entstehen, z. B. den sich aus dem Acrolein, der Acrylsäure (nach Linnemann), dem Acrylsäureäther bildenden, ferner aber ganz besonders der von Claus *) aus Dichlorhydrin und Ammoniak erhaltenen (übrigens Stickstoff haltenden) schleimigen aufschwellenden Gelatine. Für die letztere hat Claus eine vier Mal den Kohlenstoff des Dichlorhydrins enthaltende Formel aufgestellt, und für alle vorhergehenden nehmen viele Chemiker ebenfalls Polymerisation an, so daß auch für die Acrylcolloide diese Hypothese sehr wahrscheinlich wird, und man würde somit zu den Formeln $C^6H^8O^6$, $C^9H^{12}O^9$, $C^{12}H^{16}O^{12}$ u. s. w. gelangen.

Hier fällt uns besonders bei der Formel $C^6H^8O^6$ die Aehnlichkeit mit $C^6H^{12}O^6$ oder der allgemeinen Formel der Kohlenhydrate auf; denn sie unterscheidet sich von der Formel z. B. des Traubenzuckers nur durch Mindergehalt von vier Atomen Wasserstoff. Unterstützt werden die Analogieen der Formeln durch die äußeren Eigenschaften unserer Colloide, die sich den im Pflanzenreiche vorkommenden Stoffen nähern, wie z. B. das α -Acrylcolloid im trockenen wie im feuchten Zustande außerordentlich dem Pflanzenschleime, wie er z. B. in den Quittenkernen vorkommt, gleicht. Vielleicht stehen einige dieser Pflanzenstoffe den von uns erhaltenen Colloiden nahe.

Göttingen, 31. December 1873.

*) Diese Annalen 1868, 30.

Theorie der Dissociation oder Thermolyse; von *Fr. Mohr*.

(Eingelaufen den 10. Januar 1874.)

Die Dissociation besteht in dem Vorgange, dass zwei chemisch verbundene Stoffe durch Wärme wieder getrennt werden. Eine wesentliche Bedingung ist, dass ein Bestandtheil oder beide flüchtig sind. Feuerbeständige Stoffe, wie Kieselerde, Thonerde, Kalk und ähnliche können nicht dissociirt werden. Eine zweite Bedingung ist, dass die chemische Verbindung bei ihrer Bildung Wärme ausgegeben haben muss. Die Thermolyse besteht dann darin, dass den Bestandtheilen, die bei ihrer Verbindung Wärme ausgegeben haben, diese wieder zurückgegeben wird.

Es ist bekannt, dass Quecksilber bis nahe zu seinem Siedepunkte erhitzt, freien gasförmigen Sauerstoff aufnimmt und sich in rothes Quecksilberoxyd verwandelt; es ist ferner bekannt, dass wenn dieses Oxyd stärker erhitzt wird, dasselbe wieder in seine beiden Elemente zerfällt. Bei der Bildung von Quecksilberoxyd muss Wärme frei geworden sein, obgleich wir dieselbe nicht nachweisen können, weil wir überhaupt grofse Mengen Wärme hinzubringen müssen, an welchen eine kleine Zunahme nicht bemerkt werden kann. Dass sich aber Wärme ausgeschieden haben muss, geht aus folgenden Gründen hervor: 1) weil der Sauerstoff seinen Gaszustand verloren hat, 2) weil das flüssige Quecksilber in einen festen Körper übergegangen ist, 3) weil durch Zuführen von mehr Wärme die Verbindung wieder aufgelöst wird. Es liegt also die Trennungstemperatur bei dem Quecksilberoxyd höher am Thermometer, als die Verbindungstemperatur. Ganz dasselbe findet bei dem Wasser statt. Wenn 1 Grm. Wasserstoffgas mit 8 Grm. Sauerstoff sich zu Wasser verbindet, so werden

34462 Wärmeeinheiten frei d. h. eine solche Menge Wärme, welche 34462 Grm. Wasser um 1° C. zu erwärmen vermag. Die Gase hatten vorher 0° C. und das gebildete Wasser hat auch wieder 0° C. Es fragt sich nun, wovon kommt diese Wärme her, als Wärme war sie nicht vorhanden, denn bei der specifischen Wärme der Gase von 0,23 hätten diese eine Temperatur von $\frac{34462}{0,23}$ oder 150000 Grad gehabt haben müssen.

Nach dem Gesetz der Erhaltung der Kraft kann diese Wärme auch nicht aus Nichts entstanden sein, sondern sie muß von einer anderen, der Form nach verschiedenen, der Summe nach ganz gleichen Größe der Bewegung abgeleitet werden. Wir bemerken nun, daß die beiden permanenten Gasarten durch die Verbindung ihre Gasform verloren haben und in den viel weniger flüchtigen Körper, Wasser, übergegangen sind. Es bietet sich nun von selbst der Schluss an, daß diese Summe von Bewegung in der Gasform müsse gelegen haben, was durch die Beobachtung bestätigt wird, daß jedes Gas durch seinen Druck auf die Wände sich unmittelbar als eine lebendige Kraft zu erkennen giebt. Da nun diese Bewegung in den unverbundenen Gasen vorhanden war, da sie entschieden vorher keine Wärme war, so müssen wir diese Art der Bewegung von der Wärme auch durch den Ausdruck unterscheiden, wie wir den electrischen Strom, die Massenbewegung, das Licht unterscheiden. Ich habe dieser Bewegung den Namen chemische Bewegung beigelegt, womit allein nichts gethan ist, wodurch aber doch ausgedrückt wird, daß es eine andere Form der Bewegung ist, die aber durch den Act der chemischen Verbindung in vielen Fällen als gemeine Wärme in Freiheit tritt, womit aber jedesmal die Thatsache zusammenfällt, daß die chemische Verbindung weniger flüchtig, weniger schmelzbar als das Mittel der Componenten ist. Die chemische Bewegung muß sich von der Wärme dadurch unterscheiden,

dafs sie viel kleinere, aber unendlich zahlreichere Schwingungen bedingt, und dann, dafs sie nicht durch Leitung oder Anstofs übertragbar ist, wie die Wärme. Wir bleiben dadurch mit dem Gesetz der Erhaltung der Kraft im Einklang, und sind nicht mehr genöthigt, die Verbrennungswärme als eine berechnete Eigenthümlichkeit der chemischen Vereinigung zu betrachten, was einer Negation dieses Gesetzes gleichkommt.

Soll nun das Wasser wieder in seine Bestandtheile, in den status quo ante, zerlegt werden, so müssen wir ihm die verlorenen 34462 Wärmeeinheiten in einer Form wiedergeben, dafs sie sich mit den ihrer Molecularbewegung beraubten Elementen desselben wieder verbinden und den Gaszustand wieder herstellen. Dies kann auf zwei verschiedenen Wegen geschehen.

1) durch die *Thermolyse*, wo wir dem Wasser die Wärme als solche zuführen, sei es nun in der weifsglühenden Plätinkugel Grove's, die wir in Wasser eintauchen, sei es durch die weifsglühende Porcellanröhre Deville's, durch welche Wasserdampf getrieben wird, während durch eine zweite Röhre kaltes Wasser fließt, welches durch Abkühlung die getrennten Gase sich wieder zu vereinigen hindert, indem es dieselben unter die Entzündungstemperatur bringt. In beiden Fällen tritt wieder Knallgas auf, welches durch seine Verbrennung wieder 34462 Wärmeeinheiten entwickeln kann, sie also in dem Dissociationsproceß wieder muß aufgenommen haben, da es sie schon bei der ersten Verbrennung einmal ausgegeben hat. Es folgt daraus, dafs bei der Dissociation von 9 Grm. Wasser 34462 Wärmeeinheiten verschwunden sind, latent geworden sind, d. h. in eine andere Form der Bewegung übergegangen sind, die nicht mehr Wärme ist, aber auch nicht Massenbewegung, electrischer Strom oder Licht.

2) Durch *Electrolyse*. Hier führen wir dem Wasser die Bewegung in Gestalt eines electrischen Stromes zu, den wir

durch Auflösung von Zink in der galvanischen Combination erregen. Der Sauerstoff besitzt im Wasser noch eine größere Summe von Bewegung, als im Zinkoxyd, weil letzteres feuerbeständig ist; indem er nun aus dem Wasser an das Zink tritt, ertheilt er diesem eine vibratorische Bewegung, die gleich ist dem Ueberschuß derjenigen Bewegung, welche der Sauerstoff im Wasser mehr besitzt als im Zinkoxyd und in diesem nicht behalten kann, und dieser Stofs, den wir galvanischen Strom nennen, fließt durch den Leitungsdraht und ertheilt in der Zersetzungszelle den Elementen des Wassers die verlorene Verbrennungswärme als Gaszustand wieder. Es müssen also auch in der Zersetzungszelle, dem Voltameter, für 9 Grm. zersetztes Wasser 34462 Wärmeeinheiten latent geworden sein. Hier verwandelt sich electrischer Strom in chemische Bewegung, Affinität, während bei der Thermolyse die Wärme dasselbe thut.

Sehen wir uns nun nach anderen thermolytischen Fällen um, so finden wir überall, daß dabei Aufnahme von Wärme in Gestalt chemischer Bewegung stattfindet.

Das Ammoniak besteht aus drei Volumen Wasserstoff und einem Volum Stickstoff zu zwei Volumen verdichtet. Leitet man zwei Volume Ammoniak durch eine glühende Röhre, so gehen daraus vier Volume getrennter Gase hervor; es findet also eine Ausdehnung von eins auf zwei statt. Das Ammoniak muß bei seiner Bildung, die wir nicht ausführen können, Wärme verloren haben, 1) weil eine Verdichtung stattfand, 2) weil zwei permanente Gase diese Permanenz verloren haben und in eine zu einer Flüssigkeit verdichtbare Substanz übergegangen sind. Es folgt daraus, daß wenn Ammoniak mit Sauerstoff verbrennt, es weniger Verbrennungswärme entwickeln muß, als seine Bestandtheile im getrennten Zustande, oder, da nur der Wasserstoff allein verbrennt, daß dasselbe Gewicht Wasserstoff im Ammoniak weniger Verbrennungswärme ausgiebt, als im freien Zustande.

Das Sumpfgas $C_2H_4 = 16$ entwickelt beim Verbrennen 209008 Wärme-
einheiten; dagegen geben

2 Atome Kohlenstoff $= 12 \times 8080 = 96960$ Wärmeeinheiten

4 Atome Wasserstoff 137848

zusammen 234808 Wärmeeinheiten

Davon ab obige 209008

lassen Ueberschuß 25800 Wärmeeinheiten.

Das Sumpfgas giebt also für 16 Grm. 25800 Wärmeeinheiten weniger aus, als seine Bestandtheile. Läßt man ein Volum Sumpfgas durch eine weißglühende Röhre gehen, wobei es dissociirt wird, so resultiren zwei Volume Wasserstoffgas und eine kleine Menge Kohle. Hier liegt nun der Beweis vor, daß das Sumpfgas in seiner Verdichtung auf die Hälfte des Volums des Wasserstoffs im freien Zustande einen Verlust an molecularer Bewegung erlitten hat. Verbrennt man aber die Stoffe nach ihrer Dissociation, so geben sie wieder die ganze Summe von 234808 Wärmeeinheiten aus; sie haben also bei diesem Vorgange wieder chemische Bewegung aufgenommen. Es muß nun allerdings der Kohlenstoff in seiner flüchtigen Form im Sumpfgas mehr Verbrennungswärme ausgeben, als im festen Zustande; da aber der Wasserstoff eine mehr als viermal so große Verbrennungswärme als der Kohlenstoff besitzt, so wiegt dessen Einfluß als Verlust vor. Das ölbildende Gas, C_4H_4 , giebt vor und nach der Dissociation beinahe dieselbe Verbrennungswärme aus, obgleich auch hier der Wasserstoff auf die Hälfte verdichtet ist. Allein die doppelte Menge Kohlenstoff gleicht diesen Verlust nahezu aus.

Die Dissociation geht um so leichter vor sich, je verschiedener die Elemente in ihrer natürlichen Form sind. So trennt sich Antimonwasserstoff leichter als Arsenwasserstoff, dieser leichter als Schwefelwasserstoff.

Die Oxyde der edlen Metalle werden sehr leicht durch Wärme in ihre Elemente zerlegt: der Sauerstoff nimmt Gasform an und das Metall bleibt als solches zurück. So Silber-

oxyd, Goldoxyd. Reducirt man ein solches Oxyd durch Wasserstoff, so entsteht weniger Wärme als mit freiem Sauerstoff, weil dieser in der Verbindung als Oxyd schon seine Gasform und die damit zusammenhängende chemische Bewegung verloren hatte. Die Hyperoxyde von Blei, Mangan trennen sich in freien Sauerstoff und ein niederes Oxyd. Es ist sehr denkbar, daß diese bei einer noch höheren Temperatur in einfache Stoffe zerfallen.

Chlorgold, Chlorplatin zerfallen durch Wärme in Chlor und das bezügliche Metall. Das Chlor hat seine ganze chemische Qualität wieder angenommen, die es in der Verbindung verloren hatte. Schwefelkohlenstoff zerfällt durch die electrisch glühende Platinspirale in Schwefel und Kohlenstoff, wobei aber Wärme austritt, nicht eintritt. Dieß erklärt sich durch die Entstehung des Schwefelkohlenstoffs in der Weisglühhitze, wobei die Bestandtheile Wärme als Gaszustand binden, indem sie sich vereinigen. Ein Gramm Schwefelkohlenstoff erzeugt bei der Verbrennung mit Sauerstoff 222 Wärmeeinheiten mehr, als die Bestandtheile im freien Zustande; er hat also bei der Verbindung moleculare Bewegung aufgenommen, und daraus erklärt sich die viel grössere Flüchtigkeit des Schwefelkohlenstoffs als jedes seiner Bestandtheile, und das bedeutend geringere specifische Gewicht, als das proportionale Mittel der Componenten. Der Schwefelkohlenstoff wird in einer sehr hohen Temperatur unter Aufnahme von Wärme gebildet, und durch die noch höhere der Platinspirale oder des Funkenstroms wird er wieder unter Ausscheidung von Wärme zersetzt.

Einige Verbindungen tragen die zu ihrer Thermolyse nöthige Wärme in einer andern Form der Bewegung, d. h. als chemische in sich, und bedürfen nur des kleinsten Anstosses, und zuweilen auch nicht einmal dieses, um in ihre Bestandtheile zu zerfallen. Dahin gehören Chlorstickstoff,

Jodstickstoff, wasserleere Salpetersäure, Schiefsbaumwolle, Nitroglycerin und ähnliche. Diese, zuweilen von selbst explodirenden Körper, haben die ganze Menge von Bewegung, die als mechanische Kraft und Wärme frei wird, schon in sich, aber natürlich nicht als Wärme oder Electricität, aber doch nothwendig als eine vibratorische Bewegung.

Von Salzen werden im Ganzen wenige geradezu in Säure und Basis thermolysirt, wie kohlensaurer Kalk, kohlensaure Bittererde und ähnliche.

Betrachten wir beispielsweise die kohlensauren Verbindungen von Bittererde, Kalk und Baryt; so zeigt der Versuch, daß bei ihrer Bildung zunehmende Mengen Wärme frei werden, bei der Bittererde am wenigsten, bei dem Baryt am meisten. Ganz in demselben Verhältniß stehen auch die Wärmemengen und Temperaturen welche nothwendig sind, diese Verbindungen durch Wärme wieder zu lösen. Kohlensaure Bittererde causticirt sich unter der Glühhitze, kohlensaurer Kalk erfordert Kirschrothgluth, kohlensaurer Baryt galt lange für durch Wärme nicht zersetzbar. Es ist also ganz klar, daß die zur Trennung nöthige Wärmemenge und Temperatur in nächster Beziehung zu der bei der Bildung auftretenden Wärmemenge und Temperatur steht.

Noch deutlicher tritt dieß bei Wasser auf. Das freiwillige Verdunsten von Wasser aus einer Salzlösung ist eine reine Dissociationserscheinung. Die größere Flüchtigkeit des Wassers als die des Salzes erklärt diese Erscheinung. Ebenso ist das Austreiben von Wasser aus chemischen Verbindungen durch Hitze eine Dissociation, und die dazu nöthige Temperatur geht gleichen Schritt mit der Bildung des Hydrates. Wasserleeres Kali entwickelt mit Wasser die größte Wärme. Die auf Wasser schwimmende und brennende Kaliumkugel ist zuletzt zu Kaliumoxyd verbrannt und versinkt unter Explosion im Wasser; im Kalihydrat ist das Wasser ab-

seht feuerbeständig und kann durch keine Wärme ausgetrieben werden. Das Kalihydrat verflüchtigt sich in Kirschrothglühhitze mit dem Wasser. Kalk löscht sich mit Wasser unter Erzeugung einer so hohen Temperatur, daß hölzerne Kalkhütten schon durch eindringenden Regen in Brand gerathen sind. Der kohlensaure Kalk fordert auch starke Glühhitze zur Causticirung. Wasserleerer Baryt geräth mit einem Aequivalent Wasser ins Glühen; das Wasser kann durch Hitze nicht mehr ausgetrieben werden. Gyps löscht sich im gebrannten Zustande mit zwei Atomen Wasser unter merkbarer, durch die Hand fühlbarer Wärme; die Gypsfigur zerfällt auch wieder, auf einem geheizten Ofen stehend. Wasserleeres schwefelsaures Kupferoxyd entwickelt mit einem Atom Wasser eine bedeutende Hitze, mit den vier anderen Atomen aber weniger. Das letzte Atom, das Halhydratwasser Graham's kann auch nur durch Glühhitze ausgetrieben werden, die vier anderen Atome durch wenige Grade über dem Siedepunkt des Wassers.

Wasserleere Schwefelsäure vereinigt sich mit einem Atom Wasser unter Zischen und Explosion; die neue Verbindung, SO_3, HO , kann nicht mehr durch Wärme getrennt werden, sondern destillirt als Ganzes über. Der Siedepunkt des Wassers ist von 100° auf 328° gestiegen, der der wasserleeren Schwefelsäure von 52° auf 328° . Wenn ein Körper weniger flüchtig wird, muß er moleculare Bewegung verloren haben. Steigen des Siedepunktes und Austreten von Wärme bedingen sich also einander, obgleich in diesem letzten Falle ein fester Körper (SO_3) in eine flüssige Form übergegangen ist.

Gewöhnlich begreift man unter dem Ausdruck Dissociation nicht diejenigen Vorgänge, wobei die frei werdenden Körper noch einmal zersetzt werden, so die trockene Destillation des Holzes, das Glühen von schwefelsaurem Zinkoxyd,

wo die ausgeschiedene Schwefelsäure sogleich in schweflige Säure und Sauerstoff zerfällt; auch nicht diejenigen Fälle, in welchen man noch einen andern Stoff hinzusetzt, so die Destillation flüchtiger Säuren durch Schwefelsäure, die Entwicklung von Sauerstoff aus Braunstein durch Erhitzen mit Schwefelsäure, die Destillation des Ammoniaks durch Kalk, obgleich in allen diesen Fällen eine Trennung durch Wärme stattfindet, wie bei jeder Destillation. Dafs äußerer Druck die Entwicklung flüchtiger Stoffe erschwert, sogar verhindern kann, ist von selbst einleuchtend und bedarf keiner Erläuterung. Es ist demnach die Theorie der Dissociation gar nicht so schwierig und vereinigt sich in folgenden Sätzen:

1) Die Dissociation ist der entgegengesetzte Vorgang der chemischen Verbindung, wobei der gasförmige Körper seine Molecularbewegung als Wärme wieder aufnimmt und in eine neue Form von Bewegung umsetzt, die er bei der Vereinigung verloren hat.

2) Die Menge der Wärme, welche die dissociirten Körper aufnehmen, ist genau gleich jener, welche sie bei der Verbindung verlieren.

3) Die Trennungstemperatur liegt höher als die Vereinigungstemperatur.

4) Verbindungen, deren Bestandtheile nicht flüchtig sind, können nicht durch Wärme getrennt werden.

Diese Theorie schließt sich eng an die Thatsachen an und bleibt mit dem Gesetz der Erhaltung der Kraft im Einklang. Sie hat nur die eine Schwierigkeit, dafs wir eine neue Form der Bewegung, die ich als chemische bezeichnet habe, annehmen müssen. Aber daran ist gar nicht vorbeizukommen, wenn wir annehmen müssen, dafs eine Bewegung (Wärme) nicht aus Nichts entstehen kann, und dafs sie in den Gasen weder als Wärme, noch als Licht, noch als electrischer Strom, noch als Massenbewegung im mechanischen

Sinne vorhanden ist, und dennoch darin vorhanden sein muß, weil sie aus denselben heraustritt. Wie diese Bewegung beschaffen sei, wissen wir eben so wenig, als wir es von der Wärme und dem electrischen Strome wissen, die wir doch unbedenklich als Formen der Bewegung annehmen.

Die Summe der Bewegung, die wir als chemische an den Körpern haftend annehmen müssen, ist unendlich größer, als diejenige, welche ihnen als gemeine Wärme anhaftet. Ein Gramm gelber Phosphor giebt bei der Verbrennung mit Sauerstoff zu Phosphorsäure 6757 Wärmeeinheiten aus, und ein Gramm rother oder amorpher Phosphor giebt 5846 Wärmeeinheiten aus. Der gelbe Phosphor entwickelt also 911 Wärmeeinheiten mehr als der rothe. Da in beiden Fällen die verbrauchte Menge Sauerstoff dieselbe ist und auch die entstehende Phosphorsäure an Menge und Qualität ganz gleich ist, so kann der Unterschied von 911 Wärmeeinheiten lediglich nur in dem Gramme gelben Phosphors gegen den rothen stecken. Nun ist die specifische Wärme des gelben Phosphors nach Regnault = 0,1887 und es würde allein dieser Ueberschuss der Wärme eine Temperatur von $\frac{911}{0,1887} = 4829^{\circ} \text{C.}$ bedingen, wenn sie als Wärme darin vorhanden gewesen wäre. Bei der Bildung der Phosphorsäure durch Verbrennung hat sowohl der permanente Sauerstoff, als auch der destillirbare Phosphor an Flüchtigkeit verloren, indem die ziemlich feuerbeständige Phosphorsäure entstanden ist. Dafs nun der gelbe Phosphor, welcher bei 44°C. schmilzt, mehr Wärme ausgiebt, als der rothe, welcher erst bei 250°C. schmilzt, ist eine Bestätigung unseres Satzes, dafs die frei werdende Wärme eine Function des Verlustes an Flüchtigkeit ist. Favre und Silbermann leiteten den Unterschied in der Verbrennungswärme von dem Unterschiede der specifischen Wärme ab. Der rothe Phosphor hat eine etwas geringere specifische

Wärme von 0,16982 und der Unterschied beider beträgt 0,01889 Wärmeeinheiten; diese ist aber in den obigen 911 Wärmeeinheiten 48000 mal enthalten, also die Erklärung falsch. Aus allem erhellt, daß die moleculare chemische Bewegung außerordentlich viel größer ist, als die anhaftende gemeine Wärme.

Die Theorie der Dissociation ist schon früher und auch noch kürzlich theoretisch behandelt worden, ohne daß viel dabei herausgekommen ist. Diefs lag wohl wesentlich an der sogenannten rein mathematischen Behandlung der Sache.

Man hat leider die Mahnungen Liebig's in Betreff der falschen Stellung der Mathematik ganz aus den Augen gelassen. Derselbe sagt in diesen Annalen 34, 111: „Er (der Mathematiker) hält die Entwicklung einer gewissen Reihe von Schlüssen erst dann für wahr, wenn ihnen ein mathematischer Ausdruck untergelegt werden kann, als ob diese Sprache eine andere wäre, als die der Vernunft und Logik; nur ihre Form ist eine andere. Er versteht die Schlüsse des Physikers nicht, er glaubt die Formel zu begreifen und er weiß doch nichts von ihr, als daß sie keinen Widerspruch in sich schließt. Es giebt kaum eine Täuschung, welche größer ist, als die, daß die Mathematik a priori zur Entdeckung einer neuen Wahrheit gelangen könnte. Es muß ihr etwas Bekanntes, Untersuchtes unterlegt werden, und wenn diefs Vorbereitete zur Verarbeitung nach ihren Regeln sich eignet, so zieht der Astronom, der Mechaniker, der Physiker die bewunderungswürdigsten Resultate daraus, der reine Analytiker kann es nicht.“

„Man bemerkt leicht, wie sich die Mathematik von der Naturforschung trennt, daß ein hoher Grad von Einbildungskraft, Scharfsinn und Beobachtungsgabe sich mit Mathematik verschwistern müsse, um einen Physiker hervorzubringen; allein im gewöhnlichen Leben geht es wie in allen Dingen, der Effect wird mit der Ursache verwechselt. Man schreibt

der Dampfmaschine zu, was dem Feuer, den Steinkohlen, was dem menschlichem Geiste angehört.“ Es folgt nun eine Stelle, die ich aus Artigkeit nicht wiederholen will.

Die Mathematik hat nur einen einzigen Begriff, nämlich den der Zahl. Alle ihre Operationen, Potenziren, Wurzelziehen, Logarithmen, Sinus u. s. w. sind reine Zahlenbegriffe. In dem Ausdruck $10a$ ist nur die Zahl 10 der Mathematik zugehörig; das a kann Gramme, Secunden, Millimeter u. s. w. bedeuten, unterliegt aber keiner mathematischen Behandlung. Wird a auch eine Zahl, so ist der ganze Ausdruck $10a$ eine Zahl und hat nur dann einen bestimmten Sinn, wenn er die Antwort ist auf eine mit einem Begriff gestellte Frage, wie etwa: Wie viel Secunden, Gramme, Millimeter u. s. w.? Die Antwort auf jede mathematische Frage ist eine Zahl oder ein Zahlenverhältniß, was auch nur eine Zahl ist. Kann man in eine Formel für die Zeichen keine Zahl einsetzen, so bleibt die Formel todt; die einzusetzenden Zahlen müssen vom Naturforscher oder dem Leben gegeben werden, und das Heraus-schälen des x aus der gegebenen Verkettung ist die eigentliche Arbeit des Mathematikers, aber Wahrheiten, Begriffe kann er, wie Liebig sehr richtig sagt, nicht entwickeln. Wo man nicht messen kann, läßt sich auch nicht rechnen. Es giebt keine mathematische Behandlung der Härte, weil Härte nicht gemessen werden kann. Eben so sind alle Formeln todt, worin innere Arbeit, Disgregation, Entropie und ähnliche Begriffe mit Zeichen eingesetzt sind, da sich diese Qualitäten gänzlich der Messung entziehen. Eine solche Formel kann niemals aufgelöst werden.

In diesen Annalen 170 ist die Theorie der Dissociation von A. Horstmann behandelt worden. Da er selbst (S. 206) sagt, daß die dargelegte Theorie der Dissociation noch vielfältiger Prüfung und Bestätigung bedürfe, so wird er es nicht übel nehmen, wenn dies von anderer Seite ge-

schiebt. Zunächst verbindet Horstmann einen ganz anderen Begriff mit Dissociation, als wir Andern thun. Er sagt (S. 198) das Charakteristische der Dissociationserscheinungen bestehe darin, daß eine Reaction, bei welcher die Wärme die chemischen Kräfte zu überwinden habe, sich nur über einen Theil der Masse erstreckt, obgleich diese in allen Theilen allen Einflüssen gleichmäßig unterworfen sei. Nach dieser Ansicht wären die allerdeutlichsten und vollständigen Trennungen, wie die des Ammoniaks, des Arsenwasserstoffs, der Oxyde der edlen Metalle, des kohlensauren Kalkes, der Hydrate keine charakterischen, während sie es doch in viel höherem Grade sind, als diejenigen, die mit grosser Mühe nur theilweise in ihre Bestandtheile zerfallen. Es läßt sich nun die Frage erörtern, ob man nach dem Gebrauch der Sprache berechtigt sei, die unvollständige Trennung mit dem Namen der Dissociation zu belegen, während man die vollständige ausschließt. Bis jetzt sind wir gewöhnt, mit den Bezeichnungen Präcipitation, Sublimation, Destillation u. s. w. die vollständige Ausführung zu bezeichnen, und wenn dieß nicht geschehen soll, müssen wir durch Zusätze die Abweichung kenntlich machen. So sprechen wir von theilweiser Fällung, fractionirter Destillation u. s. w. Ganz in demselben Sinne müssen wir die theilweise Dissociation durch den Zusatz bezeichnen, während das einfache Wort die vollständige bezeichnet. Der Ausdruck ist überhaupt zuerst von Deville eingeführt worden, und danach hat man ein gewisses Recht zu verlangen, daß der von ihm damit verbundene Begriff beibehalten werde. Derselbe sagt (diese Annalen 105, 383): „Dann tritt freiwillige Zersetzung ein, in dem Sinne, daß die Zersetzung nicht unter Beihülfe einer chemischen Kraft (Verwandtschaft) bewirkt wird. Solche Erscheinungen möchte ich das Zerfallen von Verbindungen (la dissociation des corps composés) nennen.“

Es ist hier keine Rede davon, daß die Zersetzung nur theilweise geschehen soll, und unter den Beispielen führt Deville auf derselben Seite an, daß die wasserfreie Salpetersäure sich bei gewöhnlicher Temperatur freiwillig zersetzt, daß wasserleeres kohlensaures Ammoniak bei etwa 60° zerfalle, und daß Ammoniak bei der Rothglühhitze in die es zusammensetzenden Elemente zerfalle. Es sind dieß aber alles Fälle von vollständiger Dissociation, und man kann sich also nicht auf Deville berufen, daß er zuerst darunter die unvollständige verstanden habe. Letztere tritt überhaupt nur ein, wenn man die Wiedervereinigung der durch Wärme gelösten Bestandtheile nicht verhindern kann, wie bei Wasser, Salzsäure, Salmiak, wasserleerem kohlensaurem Ammoniak, Kohlenoxyd u. s. w.

Es ist keine Frage, daß der Salmiak bei hoher Temperatur in Ammoniak und Salzsäure (und nicht in Ammonium und Chlor) zerfalle, aber nur durch die Wirkung poröser Wände hat man den factischen Beweis liefern können. Es findet also scheinbar eine theilweise Zersetzung des Salmiaks statt, während doch in Wirklichkeit die Trennung eine vollständige gewesen sein muß. Bei Wasser und Kohlenoxydgas hat man die Wiedervereinigung durch eine kalt gehaltene innere Röhre zum Theil verhindert, während Ammoniak, dessen Bestandtheile nach der Trennung sich nicht wieder vereinigen, vollständig in seine Bestandtheile zerfällt, und es liegt hier eine Beobachtung vor (diese Annalen **84**, 236), daß dieß schon unter der Glühhitze geschieht. Daß nun Deville die Zersetzung des Wassers für eine vollständige hält, geht aus seinen Worten hervor: „Wasser als solches existirt also bei der Schmelzhitze des Silbers nicht mehr“ (diese Annalen **105**, 386).

Wenn nun Deville den Fall bespricht (diese Annalen **157**, 71), wie Wasser auf metallisches Eisen, und Wasserstoff auf Eisenoxyd wirkt, so sind das eigentlich keine

Dissociationserscheinungen, denn bei der ersten Definition hat Deville ausdrücklich betont, daß „die Zersetzung nicht unter Beihülfe einer chemischen Kraft (Verwandtschaft) bewirkt wird,“ und es wird doch Niemand bezweifeln, daß das Wasser schon bei einer niedrigeren Temperatur durch metallisches Eisen zersetzt wird, als wenn solches nicht vorhanden wäre, und daß hier eine chemische Kraft, die wir Verwandtschaft nennen, hinzugetreten ist.

Der Ausdruck von Horstmann, daß die Wärme die chemischen Kräfte zu überwinden habe, ist sehr unbestimmt, wenn wir beobachten, daß den getrennten Elementen große Mengen chemischer Kräfte ertheilt werden, daß sie ihre verlorene Verbrennungswärme, ihren permanenten Gaszustand, ihre räumliche Ausdehnung wieder erhalten. Wenn nämlich die Verbindung zweier Körper (H_2O) nur dadurch geschehen kann, daß große Mengen Bewegung als Wärme austreten, so ist es wahrscheinlich, daß die Verbindung wieder aufgelöst werde, wenn man die Elemente in die Lage setzt, diese ausgetretene Bewegung wieder in sich aufzunehmen.

Horstmann zieht nun auch die Zersetzung des schwefelsauren Baryts durch kohlensaures Kali (S. 206) in den Kreis seiner Untersuchung. Diesen Vorgang nennen wir gar nicht Dissociation, sondern Zersetzung, weil keine Trennung in nähere Bestandtheile stattfindet. Horstmann glaubt nun, daß die vermehrte Zersetzung in höherer Temperatur durch die Theorie im Allgemeinen verlangt werde. Das ist aber nicht richtig. Die Theorie verlangt nur dann durch Wärme eine vermehrte Zersetzung, wenn die Bestandtheile sehr ungleich flüchtig sind. Das ist aber hier nicht der Fall. Setzen wir den umgekehrten Fall, man brächte kohlensauren Baryt und schwefelsaures Kali zusammen. Was verlangt dann hier die Theorie? In Bezug auf Wärme nichts, aber in Bezug auf Löslichkeit wird sie voraussetzen, daß viel schwefelsaurer Baryt gebildet werde, weil diese Verbindung die unlöslichste

ist, die aus den vier Stoffen entstehen kann. Das ist aber im Ganzen sehr wenig gesagt. Hier kann nur der Versuch entscheiden, und der war schon von Heinrich Rose *) im Jahre 1855 gemacht worden, also 12 Jahre vor der von Horstmann citirten Arbeit von Goldberg und Waage. Die Gegenwart des schwefelsauren Kali's ist der Grund, warum die Zersetzung durch kohlensaures Kali nicht weiter schreitet, mag dasselbe nun durch die Operation selbst entstanden, oder vorher zugesetzt sein. Uebrigens gehört die Zersetzung der unlöslichen Niederschläge gar nicht hierhin; es ist ein wunderlich Capitel, und steht in einem andern Buch.

Es wird nun auch die von Sir William Thomson zuerst aufgestellte und von Clausius adoptirte und mathematisch behandelte Entropie in den Kreis der Besprechung gezogen. Danach soll, als eine Consequenz der mechanischen Wärmetheorie, die Gesamtheit aller Naturprocesse einem Grenzzustand zugeführt werden, bei welchem, wenn er erreicht sei, jede weitere Veränderung unmöglich sei. Ruhe und Tod herrschen dann überall; das Ende der Welt sei gekommen. Bei aller Hochachtung vor den anderen Verdiensten des berühmten englischen Physiker muß man doch Bedenken tragen, diese Ansicht desselben zu unterschreiben. Unter Entropie versteht man den Uebergang einer jeder andern Bewegung in Wärme. Die Annahme gründet sich auf die Beobachtung, daß jede Art der Bewegung, Massenbewegung, Licht, electricer Strom sich leicht und vollständig in Wärme auflösen, daß aber umgekehrt aus Wärme nur kleine Bruchtheile in Massenbewegung, electricen Strom, Licht umgesetzt werden können. Da nun jede Art von mechanischer Bewegung nur durch Ausdehnung der Körper erzeugt wird, die Ausdehnung aber nur durch Erwärmung stattfinden kann; so lag die Befürchtung nahe, daß, wenn alle Körper gleich

*) Pogg. Annalen 94, 484, 491.

warm wären, keiner auf einen andern Wärme übertragen könne, also auch jede Erregung mechanischer Bewegung aufhören müsse. Die Ausgleichung jeder Wärme bis zur gleichen Temperatur würde aber nothwendig das Ende sein, wenn keine neuen Störungen des thermischen Gleichgewichts, der befürchteten Entropie, eintreten. Nun sehen wir aber auf unserer Erde, daß alle mechanischen Bewegungen aus umgesetzter Wärme entstehen. Die Bewegung der Luft, des Meeres, der Flüsse, Bäche, die Wiederherstellung von Kohle und Wasserstoff aus Kohlensäure und Wasser findet lediglich durch die verbrauchte Sonnenwärme statt. Selbst die reducirten Metalle Eisen, Zink, Blei u. s. w. sind nur auf Sonnenwärme zurückzuführen, weil die reducirende Kohle davon abstammt. Die Kraft der Locomotive, der Dampfmaschine ist ebenfalls nur Sonnenkraft. Diese in ungeheurem Maße täglich vor sich gehende umgekehrte Entropie, die man consequent Ektropie nennen könnte, wenn damit etwas gewonnen wäre, ist natürlich absolut gleich derjenigen Menge Wärme, in welche sich diese mechanischen Bewegungen wieder auflösen und in das Weltall ausstrahlen. Es ist deshalb vollkommen unmöglich, daß jemals die Erzeugung mechanischer Bewegung aufhöre, so lange die Sonne durch ihre Wärme Wasser verdunstet und Pflanzen im Sonnenstrahl wachsen. Es kommt noch hinzu, daß die Massenbewegung der Weltkörper absolut Nichts an Bewegung verlieren kann, schon aus dem philosophischen Grunde, daß die Materie nicht in der Zeit entstanden sein kann, weil sie unvernichtbar ist, daß also auch die Bewegung immer bestanden haben muß, weil sie ebenfalls nicht in der Zeit entstanden sein kann, und daß wenn im Laufe der Zeit eine Annäherung an einen Grenzzustand möglich wäre, diese in der bereits verflossenen Ewigkeit hätte stattgefunden haben müssen, oder daß man der Welt einen Anfang in der Zeit zugestehen müsse, was

unmöglich ist. Es ist also die in Aussicht gestellte Entropie ebensowenig eine Consequenz aus der Lehre der mechanischen Wärmetheorie, als sie durch die Beobachtung oder Erfahrung bestätigt wird, und es wird damit ergehen, wie mit dem Weltuntergang, der von Zeit zu Zeit angekündigt wird, aber jedesmal spurlos vorüber geht.

Von dieser Entropie macht nun Horstmann Gebrauch in seiner Theorie der Dissociation. Er findet (S. 196), daß der Dissociationsvorgang sich in eine Reihe von Vorgängen zerlegen läßt, durch welche die Entropie theils vermehrt, theils vermindert wird. Nach unserer Ansicht wird durch die Dissociation die Entropie nur vermindert, indem Wärme in eine andere Bewegung verwandelt wird. Wie die unter Nr. 2 und 3 (S. 197) aufgeführte Entfernung der Atome von einander und das Auseinanderrücken der unzersetzten Molecule die Entropie vermehren, also Wärme erzeugen solle, ist nicht einzusehen und beruht wohl auf einem Schreibfehler. Es heisst nun weiter: „Die Reaction muß aufhören in dem Augenblick, in welchem die Abnahme größer werden will als die Zunahme, d. h. in dem Augenblick, in welchem die Gesamtzunahme gleich Null ist. So kommt man zu dem mathematischen Ausdruck für die Bedingung des Gleichgewichtszustandes bei der Dissociation. Es muß $\delta S = 0$ sein, wenn S die Entropie des Systemes bedeutet. *Diese Gleichung enthält die ganze Theorie der Dissociation.*“

Es ist dies ein Beispiel von der Leichtigkeit, womit man auf analytischem Wege Entdeckungen macht und Theorien aufstellt. Die ganze Dissociation ist keine Entropie sondern Ektropie; die GröÙe S ist in jedem Falle eine andere GröÙe, aber jedesmal eine bestimmte, und das Differential jeder absoluten GröÙe ist Null, weil sie überhaupt nicht variabel ist. S bedeutet also einen Begriff, eine Abstraction und kann mathematisch ebensowenig ausgedrückt werden, wie Tugend,

Dankbarkeit, Herzensgüte. Der Verfasser fährt nun fort: „Um aus derselben (d. h. Formel) weitere Schlüsse ziehen zu können, muss man ihr freilich eine andere Gestalt geben.“

Also man modificirt die Formel und zieht nun aus der selbstgeschaffenen Webe neue Schlüsse. Welche Anstrengungen mußten Gay-Lussac, Faraday, Berzelius, Liebig machen, um neue Wahrheiten zu entdecken, während man jetzt nur mit der Formel die Volte schlägt, um diejenige Karte obenhin zu bringen, die man gerade will? Da die Dissociation des Wassers eine Wiederherstellung eines früheren Zustandes ist, so könnte man sie auch durch die Formel

$$\int \delta H_0 = (32,542)^2$$

darstellen; allein „wer in Räthseln beichtet, wird in Räthseln losgesprochen.“

Schade, daß bei der geschickten Behandlung und Verwandlung der Formel die wichtigsten Dinge übersehen worden sind, daß überhaupt nur flüchtige Körper dissociirt werden können, daß chemische Kräfte nicht überwunden sondern den Bestandtheilen ertheilt werden, daß wenn man die chemische Arbeit (S. 197) nicht als eine Form der Bewegung ansieht, man das Gesetz der Erhaltung der Kraft mit einem Fußtritt zur Thüre hinauswirft.

In Betreff der Nomenclatur habe ich mir erlaubt, den Ausdruck Thermolyse vorzuschlagen, weil er nicht nur den Begriff der Lösung, sondern auch die Wärme als lösendes Agens bezeichnet, und er schließt sich consequent an Electrolyse, Analyse an. Dissociation bedeutet Trennung einer Genossenschaft, die allenfalls auch durch einen Hammerschlag oder Feile erfolgen könnte. Die socii sind überall Wesen derselben Art, während hier immer Körper von ganz verschiedener Natur verstanden werden. In deutscher Sprache könnte man den Vorgang „Wärmespaltung“ nennen.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium der polytechnischen Schule zu Delft.

(Eingelaufen den 9. Januar 1874.)

V. Ueber Octyl- und Caprylsäure;

von J. J. van Renesse.

Gelegentlich meiner Untersuchungen über die Zusammensetzung des flüchtigen Oels aus den Früchten von *Pastinaca sativa* L., habe ich die Octylsäure und die Caprylsäure einem vergleichenden Studium unterworfen, dessen Resultate im Folgenden mitgetheilt werden sollen. Die Caprylsäure wurde erhalten aus dem Conosnussöl, welches nach Verseifung und nachherigem Ansäuern mit Schwefelsäure ein reichliches Gemenge freier Fettsäuren lieferte. Dieses Gemenge, aus Capron-, Capryl-, Caprin- und Laurinsäure bestehend, wurde mit Wasserdämpfen der Destillation unterworfen; wobei zuerst ein Gemenge der drei ersten Säuren überkam, schliesslich auch etwas Laurinsäure.

Diese letztere lässt sich leicht erkennen, denn sie erstarrt sogleich in der Vorlage.

Der flüssige Theil wurde getrocknet und danach der fractionirten Destillation unterworfen.

Nachdem die grössten Antheile der Capron- und Caprinsäure beseitigt waren, wurde das zwischen 220 und 240° Uebergekommene mit Baryumhydroxyd im Ueberschuss gemengt, auf dem Wasserbade bis zur alkalischen Reaction digerirt, durch Kohlensäure von dem Ueberschuss an Baryt befreit und endlich wurde durch wiederholtes Umkrystallisiren das Baryumcaprylat völlig rein erhalten:

0,2241 Grm. bei 120° C. getrocknet gaben 0,1227 $\text{BaSO}_4 = 0,0720 \text{ Ba}$

Die Formel $\text{Ba}(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2)_2$ verlangt in Procenten:

	Berechnet	Gefunden
Ba	32,58	32,12

Die Säure wurde mittelst Chlorwasserstoffsäure aus dem Baryumsalz abgeschieden, die ölige Schicht wurde abgehoben, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Bei der nachherigen fractionirten Destillation wurde das zwischen 230 und 234° Uebergekommene für sich gesammelt.

Die Octylsäure wurde durch Oxydation des Octylalkohols mittelst Kaliumbichromat und Schwefelsäure erhalten. Wie bereits erwähnt *), war dieser Alkohol der normale und völlig identisch mit dem von Zincke **) beschriebenen, mußte also auch eine normale Säure liefern.

Die erhaltene Octylsäure erstarrte bei niedriger Temperatur sogleich und wurde mehrmals nach dem Flüssigwerden und Erstarrenlassen zwischen Papier ausgepreßt.

Caprylsäure. — Dieser Körper gleicht äußerlich ganz der Octylsäure. Er krystallisirt in Blättchen bei etwa 10°, schmilzt bei 16 bis 16,5° und siedet unter 761,7 MM. Druck bei 236 bis 237° (Quecksilberfaden ganz im Dampf) ***).

Aethylcaprylat. — Wurde dargestellt durch Vermischen von 1 Theil Caprylsäure, 1 Theil Alkohol von 98 pC. und $\frac{1}{2}$ Theil Schwefelsäure. Es trat Erwärmung ein; die Flüssigkeit trübte sich Anfangs, war jedoch nach kurzer Zeit in zwei völlig farblose Schichten getrennt. Nach 24 stündigem Stehen wurde die obere Schicht abgehoben, mehrmals mit Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet.

Es ist eine farblose Flüssigkeit, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether und besitzt einen recht ange-

*) Diese Annalen 166, 81.

**) Daselbst 152, 3.

***) Dieses gilt für alle Siedepunktsbestimmungen.

nehmen. Fruchtergeruch. Das specifische Gewicht war bei $0^{\circ}\text{C.} = 0,8871$, bei $16^{\circ} = 0,8730$; der Siedepunkt lag constant bei $753,1\text{ MM.}$ Druck zwischen 207 und 208°C.

Baryumcaprylat. — Dieses bildet beim raschen Erkalten einer concentrirten Lösung schöne Blättchen, welche einen schönen Perlmutterglanz und kein Krystallwasser besitzen *). Zur Löslichkeitsbestimmung wurde ein Ueberschuss des gut pulverisirten Salzes mit Wasser während eines Tages bei einer constanten Temperatur von 20°C. stehen gelassen und jede Viertelstunde gut durchgeschüttelt **).

$15,8764$ Theile Wasser lösen bei 20°C. $0,0367$ Grm., demnach lösen 100 Theile Wasser $0,624$ Theile dieses Salzes.

Calciumcaprylat $\text{Ca} \cdot (\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$, durch Fällen der wässrigen Lösung des Ammoniaksalzes mittelst einer neutralen Chlorcalciumlösung. Es ist dem Baryumsalze sehr ähnlich, jedoch viel schwerer löslich. Erst bei 130°C. verliert es die ganze Menge Wasser.

$0,4023$ Grm. lufttrockenes Salz verloren $0,0212\text{ H}_2\text{O.}$

In Procenten :

Berechnet	Gefunden
5,24	5,26.

$0,3677$ Grm. wasserleeres Salz gaben durch Glühen $0,0685\text{ CaO} = 0,0453\text{ Ca.}$

In Procenten :

Berechnet	Gefunden
12,27	12,43.

Zinkcaprylat $\text{Zn} \cdot (\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2)_2$. — Durch Fällen der Ammoniaksalzlösung mit einer Zinksulfatlösung bildet sich ein weißer Niederschlag, in kochendem Wasser sehr schwer, in viel kochendem Alkohol aber besser löslich. Beim Erkalten

*) Die Baryumbestimmung ist bereits mitgetheilt.

**) Meines Wissens ist es besser, auf diese Weise die Löslichkeitsbestimmungen auszuführen, als Mutterlauge von Krystallisationen anzuwenden, denn vielleicht können abnorme Sättigungserscheinungen eintreten.

der alkoholischen Lösung scheidet es sich in schönen, glänzenden, weissen Schuppen aus, welche kein Krystallwasser besitzen und bei 135 bis 136° C. schmelzen.

0,2486 Grm. des lufttrockenen Salzes gaben 0,0506 ZnO = 0,0470 Zn

In Procenten :

Berechnet Gefunden

18,56 18,90.

Octylsäure. — Diese Säure ist bereits sehr genau von Z i n c k e *) beschrieben worden. Um dieselbe jedoch mit der Caprylsäure genau vergleichen zu können, habe ich diese Versuche wiederholt und sie völlig bestätigt gefunden. Nur Einiges habe ich hinzugefügt und die Siedepunkte der betreffenden Verbindungen habe ich mit dem Quecksilberfaden ganz im Dampf bestimmt.

	<i>Octylsäure</i>	<i>Caprylsäure</i>
$C_8H_{16}O_2$	Siedet bei 757,8 MM. Druck zwischen 235 und 236°; schmilzt bei 16 bis 17°.	Siedet bei 761,7 MM. Druck zwischen 236 und 237°; schmilzt bei 16 bis 16,5°.
$C_2H_5 \cdot C_8H_{15}O_2$	Siedet bei 763,2 MM. Druck zwischen 207 und 208°; spec. Gewicht bei 0° = 0,8866, bei 16° = 0,8732.	Siedet bei 753,1 MM. Druck zwischen 207 und 208°; spec. Gewicht bei 0° = 0,8871, bei 16° = 0,8730.
$Ba \cdot (C_8H_{15}O_2)_2$	Krystallisirt in Blättchen, welche kein Krystallwasser besitzen. 100 Theile Wasser lösen bei 20° C. 0,6101 Theile dieses Salzes.	Krystallisirt in Blättchen, welche kein Krystallwasser besitzen. 100 Theile Wasser lösen bei 20° C. 0,6204 Theile dieses Salzes.
$Ca \cdot (C_8H_{15}O_2)_2 + H_2O$	Krystallisirt mit einem Mol. Wasser, welches sie bei 130° verliert.	Krystallisirt mit einem Mol. Wasser, welches sie bei 130° verliert.
$Zn \cdot (C_8H_{15}O_2)_2$	Krystallisirt in schönen Schuppen, welche kein Krystallwasser besitzen. Das Salz schmilzt bei 136°.	Kein Krystallwasser, schöne Blättchen; das Salz schmilzt zwischen 135 und 136°.

*) Diese Annalen 152, 9.

Zincke endigt seine Betrachtungen, sich stützend auf die Angaben: Lerch's, Fehling's und Pelletar's *) über diese zwei Säuren, mit folgenden Worten: „Es bleibt uns vor der Hand jedoch nichts Anderes übrig, als beide Säuren für isomer zu halten und habe ich aus diesem Grunde die Bezeichnung „Octylsäure“ gewählt.“ Meine Versuche haben dieß nicht bestätigt, und es im Gegentheil wahrscheinlich gemacht, daß sie identisch sind; dieß stimmt recht gut überein mit der Meinung Lieben's**), daß die in den Fetten enthaltene Capronsäure als die normale zu betrachten sei.

Diese Untersuchungen wurden in Prof. Oudemans Laboratorium in Delft ausgeführt.

*) Für die Caprylsäure.

**) Diese Annalen 170, 89.

B e r i c h t i g u n g :

S. 4 von oben statt Chlorhydrat
lies Chloralhydrat.

Ausgegeben am 8. März 1874.

Druck von Wilhelm Keller in Gießen.

JUSTUS LIEBIG'S
ANNALEN
DER
C H E M I E
UND
PHARMACIE.

HERAUSGEGEBEN

VON

**FRIEDRICH WÖHLER, HERMANN KOPP,
EMIL ERLENMEYER, JACOB VOLHARD.**

BAND 172.

MIT EINER FIGURENTAFEL.

LEIPZIG UND HEIDELBERG.

O. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.

1874.

JUSTUS LIEBIG'S
ANNALEN
DER
C H E M I E
UND
PHARMACIE.

HERAUSGEGEBEN

VON

**FRIEDRICH WÖHLER, HERMANN KOPP,
EMIL ERLENMEYER, JACOB VOLHARD.**

NEUE REIHE. BAND 96.

MIT EINER FIGURENTAFEL.

LEIPZIG UND HEIDELBERG.

O. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.

1874.

THE NEW YORK PUBLIC LIBRARY

ASTOR LENOX TILDEN FOUNDATION

500 N. 5TH ST. NEW YORK

THE NEW YORK PUBLIC LIBRARY
ASTOR LENOX TILDEN FOUNDATION
500 N. 5TH ST. NEW YORK

1911

THE NEW YORK PUBLIC LIBRARY
ASTOR LENOX TILDEN FOUNDATION
500 N. 5TH ST. NEW YORK

THE NEW YORK PUBLIC LIBRARY

ASTOR LENOX TILDEN FOUNDATION

THE NEW YORK PUBLIC LIBRARY
ASTOR LENOX TILDEN FOUNDATION
500 N. 5TH ST. NEW YORK

THE NEW YORK PUBLIC LIBRARY

Inhaltsanzeige des **172.** Bandes.

E r s t e s H e f t.

	Seite
Schiff, Hugo, ein Condensationsproduct des Glyoxals	1
Habermann, J., verbessertes Luftbad zum Erhitzen zugeschmol- zener Röhren	9
Derselbe, über die Oxydationsproducte des Amylums und Par- amylums mit Brom, Wasser und Silberoxyd	11
Bunge, G., über den Natrongehalt der Pflanzenaschen	16
Annaheim, J., über Oxysulfobenzid und einige neue Derivate desselben	28
Hecht, Otto und Straufs, Julius, über das normale Hexylen und einige Derivate desselben	62

Z w e i t e s H e f t.

Menschutkin, N., über die Salze der Parahansäure	73
Derselbe, Notiz über oxalursäures Kalium und die Bestimmung der Alkalimetalle in den Salzen der zur Harnsäuregruppe gehörenden Säuren	89
Schreder, Josef, über die Oxydationsproducte des Colepho- niums und des Terpentins	98

	Seite
Skalweit, Joh., über die Umwandlung von Cinchonidin in eine Oxybase	102
Bolas, T., über Eisenoxydulanhydrosulfat	106
Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Tübingen, mitgetheilt von Rudolph Fittig :	
1. Doebner, Oscar, über die Cyan- und Carboxylderivate des Diphenyls	109
2. Rügheimer, Leopold, über den normalen Phenylpropylalkohol und das Allylbenzol	122
3. Fittig, Rudolph, Versuche zur Synthese des Allylbenzols	132
4. Fittig, R. und Mielck, W.H., Untersuchungen über die Constitution des Piperins und seiner Spaltungsproducte Piperinsäure und Piperidin	134
Griels, Peter, über die Entschwefelung der Schwefelharnstoffbenzoësäure (Dicarboxylsulfocarbanilid)	168
Gustavson, M. G., über den Vierfach-Jodkohlenstoff	173

D r i t t e s H e f t.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium in Greifswald :

86. Lorenz, F., über das Metatoluidin	177
87. Derselbe, Notiz über die quantitative Bestimmung des Paratoluidins neben Orthotoluidin	190
88. Weckwarth, E., über die Metabromorthosulfotoluolsäure	191
89. Hayduck, Dr. M., über die Orthoamidoparasulfotoluolsäure	204
90. Cunerth, D. O., über ein neues Nitrotoluidin	221
Jensen, Dr. F., über die Paramidoorthosulfotoluolsäure	230
Böttiger, Dr. C., über einige Zersetzungen der Brenstraubensäure	239

	Seite
Behr, Arno und van Dorp, W. A., über Acenaphten und Naph- talsäure	263
Schröder, Dr. H., Untersuchungen über die Volumconstitution fester Körper	278
Helbing, K., Untersuchung eines Benzölvorlaufs , .	281
Derselbe, Untersuchung eines neuen Erdharzes	297
Fittica, F., über Cymole	308
Ladenburg, A., zur Constitution des Benzols	331
Schiff, Hugo, über Derivate des Phlorethins	356



ANNALEN

DER

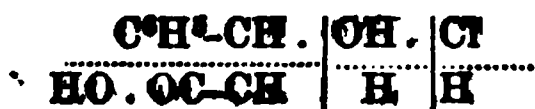
CHEMIE UND PHARMACIE.

172. Band.

Ein Condensationsproduct des Glyoxals; von *Hugo Schiff*.

(Eingelaufen den 18. December 1873.)

In einer in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft (3, 412) mitgetheilten Notiz habe ich nachgewiesen, daß die Synthese der Zimmtsäure, welche vorher nur unter Anwendung von Aldehyd oder Säurechlorür bewerkstelligt worden, auch direct mittelst Essigsäure erzielt werden kann, wenn man sie in Gegenwart von Salzsäure auf Benzaldehyd einwirken läßt. Die Fermentwirkung der kleinen Salzsäuremenge suchte ich durch die Annahme zu erklären, daß das Benzaldehyd $C^6H^5 \cdot CH \cdot O$ zuerst ein sehr wenig stabiles Chlorhydrin $C^6H^5 \cdot CH \cdot OH \cdot Cl$ bilde, welches nach dem Schema:



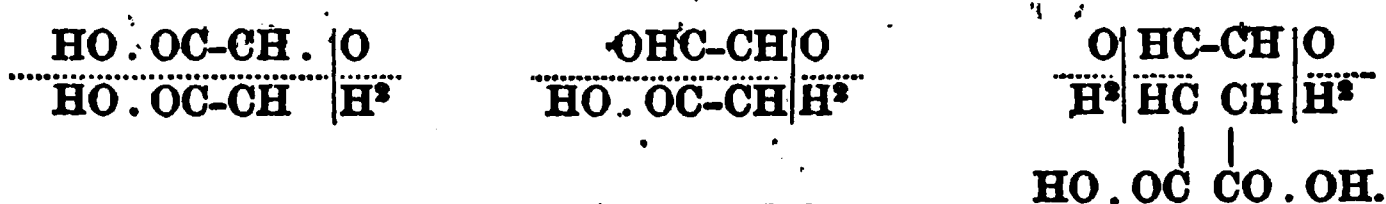
auf die Essigsäure einwirke, Wasser eliminire und stets die in Reaction getretene Salzsäure zurückbilde.

Durch Einwirkung von concentrirter Essigsäure auf Gly-



sollte nun versucht werden, in ganz ähnlicher Weise Essig-

säurereste an die Stelle des Sauerstoffs der Aldehydgruppen jener Verbindungen zu substituieren. Es wären dann etwa die nachstehend skizzirten Reactionen zu erwarten:



Die erste Reaction würde zu einer zweibasischen Säure führen, welche wahrscheinlich mit einer der Fumarsäuren identisch ist.

Die ersten Versuche habe ich mit Glyoxal angestellt und da zeigte es sich, daß die Reaction nicht in dem angedeuteten Sinne verläuft, sondern zu einem Condensationsproduct führt, wie ein solches meines Wissens bis jetzt noch nicht von einem bivalenten Aldehyd erhalten wurde und welches daher schon aus diesem Grunde nicht ganz ohne Interesse ist.

Zur Darstellung der neuen Verbindung löst man Glyoxal oder auch das ziemlich weit eingedunstete Rohproduct der Einwirkung von Salpetersäure auf Alkohol in 5 bis 6 Volumen concentrirter Essigsäure, leitet etwa eine $\frac{1}{4}$ Stunde lang einen Strom Salzsäuregas durch die Lösung und überläßt sie dann in verschlossenem Gefäß und an einem mäßig warmen Orte sich selbst. Bereits im Laufe des folgenden Tages beginnt die Ausscheidung einer weißen Masse an den Wänden des Gefäßes, welche, allmählig zunehmend, zuletzt die ganze Flüssigkeit erfüllt. Dieses Rohproduct hat unter dem Mikroskop das Ansehen von aufgequollenen Fibrinfäden. Die Masse wird mittelst der Filtrirpumpe gesammelt und die Essigsäure durch Wasser deplacirt, wobei eine beträchtliche Volumabnahme bemerklich ist. Die trockene Substanz bildet ein zu ziemlich festen Stücken agglomerirtes blendend weißes Pulver. Es hat die täuschendste Aehnlichkeit mit Kartoffelstärke, knirscht zwischen den Fingern, schwillt beim Befeuchten mit concentrirter Essigsäure und zeigt wie Stärke die größte Indifferenz gegen Lösungsmittel und andere Agentien.

Die Verbindung enthält kein Chlor. Mit Wasser gewaschen und getrocknet ergab sie:

89,8 pC. C und 3,6 pC. H.

nach Behandlung mit concentrirter Salpetersäure:

89,7 pC. C und 3,6 pC. H.

nach dem Auskochen mit Alkohol als Mittel aus vielen Analysen:

89,5 pC. C und 3,7 pC. H.

Eine Verbindung aus einem anderen Präparat von Glyoxal gab ebenfalls:

89,5 pC. C und 3,7 pC. H.

Diese Zusammensetzung entspricht einem unter Aufnahme von einem Molecül Wasser entstandenen Condensationsproduct von 6 Moleculen Glyoxal:



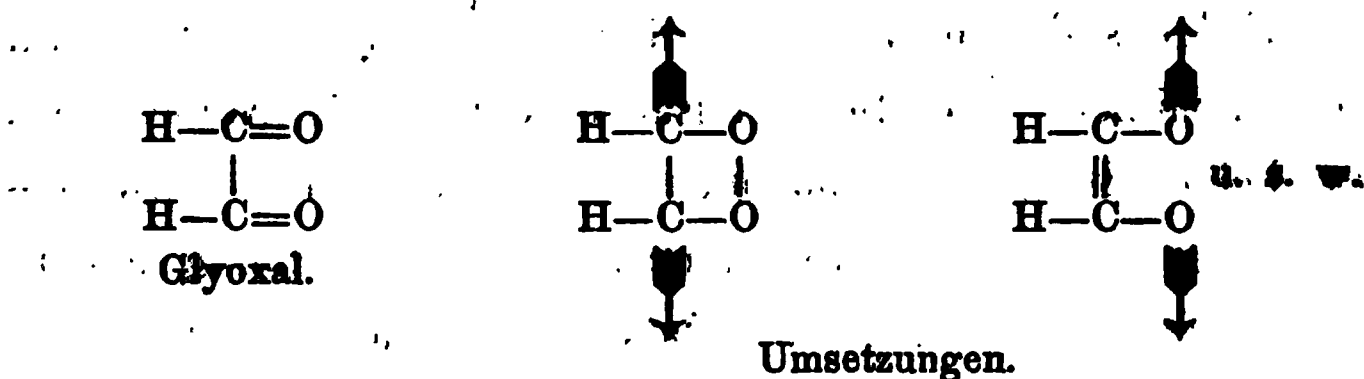
Diese Formel verlangt nämlich mit den Analysen völlig übereinstimmend:

89,4 pC. C und 3,6 pC. H.

Man kann die neue Verbindung als *Hexaglyoxalhydrat* bezeichnen; sie ist unlöslich in Wasser und in den gebräuchlicheren Lösungsmitteln (Aether, Benzol, Petroleum, Chloroform, Aceton) und löst sich nur wenig in kochendem Alkohol, concentrirter Essigsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure und wird aus diesen Lösungen durch Wasser wieder gefällt. Beim Erhitzen mit Schwefelsäure entweicht Kohlenoxyd, aber keine Essigsäure und auch mit Alkohol und Schwefelsäure bildet sich kein Essigäther. Die Verbindung enthält also keinen Essigsäurerest. Dafs ein solcher nicht in ihre Zusammensetzung eintritt, beweist übrigens der Umstand, dafs die Verbindung sich auch in ätherischer Lösung von Glyoxal bildet; nur erfolgt in diesem Falle die Bildung ungleich langsamer. Bei fortgesetztem Kochen mit Wasser nimmt letzteres alsbald saure Reaction an, das Pulver löst sich allmählig und

die Lösung enthält Glycolsäure und vielleicht Glyoxylsäure. Nach sechsstündigem Kochen waren 10 Grm. auf 7,60 Grm. reducirt. Viel rascher erfolgt die Zersetzung mit auch sehr verdünnten caustischen Alkalien und selbst mit Magnesiahydrat. Essigsaures Alkali bildet sich hierbei nicht.

Das Hexaglyoxalhydrat ist als sehr stabile Verbindung der Einwirkung der Reagentien wenig zugänglich und viele neue Reactionen können von derselben nicht erwartet werden. Nichtsdestoweniger ist sie interessant als erster Repräsentant einer neuen Klasse von Verbindungen, und ich darf hier wohl daran erinnern, daß viele Chemiker von der Condensation der einfachsten Aldehydgruppen -CHO und H-CHO wichtige Aufschlüsse über den Proceß der Kohlenstoffanhäufung in dem pflanzlichen Organismus erwarten. Bezüglich der Frage nach der möglichen Constitution des Hexaglyoxalhydrats ist zu bemerken, daß dasselbe *keine* Aldehydfunctioren mehr besitzt und daß also die den Reactionen so leicht zugängliche Gruppe (-CHO) nicht mehr unverändert darin angenommen werden kann. Es ist eine Umsetzung dieser Gruppe mehr als wahrscheinlich, und die Stabilität der Verbindung gestattet wohl die Vermuthung, daß nicht nur die Kohlenstoffatome, sondern auch die Sauerstoffatome unter sich verbunden seien, etwa nach den Paradigmen:



Es ist klar, daß viele derartige Gruppen durch die zwei freien Affinitäten aneinander gereiht werden können, und wir erhalten zugleich auch über die Function des Wassermoleculs einen befriedigenden Aufschluß. Es dient gerade zur Sättigung jener beiden Affinitäten, welche stets frei bleiben, welches

auch die Anzahl der sich verkettenden Gruppen sein möge. In dieser Weise könnte man z. B. folgende Formeln geben:



Man beachte übrigens, daß zwölf Gruppen CHO sich noch in gar manchen anderen Weisen verketteten können, wenn auch weniger einfach als in den hier gegebenen zwei Formeln.

Die erste dieser Formeln enthält ein Hydroxyl, während die zweite deren zwei enthält; durch Einführung eines Wasserstoff ersetzenden Radicals kann also zwischen beiden Formeln entschieden werden. Läßt man Hexaglyoxalhydrat mit Acetanhydrid kochen, so löst sich ein Theil davon auf; beim Erkalten der Lösung setzt sich eine mäßige Menge ab und eine andere kann durch Wasser ausgefällt werden, nachdem man den größten Theil des Lösungsmittels durch Destillation entfernt hat. Man erhält schliesslich ein weißes Pulver, welches im Aussehen von der Stammsubstanz kaum verschieden ist, welches aber nach dem Waschen mit Wasser Alkohol und Aether und nach dem Trocknen im Vacuo beim Erwärmen mit Alkohol und Schwefelsäure Essigäther erzeugt. Es entbindet bereits beim Erhitzen mit bloßer Schwefelsäure Essigsäuredämpfe und beim Kochen mit verdünnten Alkalien bildet sich essigsaures Alkali. Wir haben es also unzweifelhaft mit einem Acetylderivat zu thun und die Analyse lehrt, daß ein Acetyl in die Verbindung eingetreten ist. Ich fand in drei verschiedenen Präparaten:

Kohlenstoff	41,50	41,10	41,17
Wasserstoff	4,05	3,96	3,92

Die Formel $\text{C}^{12}\text{H}^{18}(\text{C}^2\text{H}^2\text{O})\text{O}^{18}$ verlangt:

41,20 pC. C und 3,90 pC. H.

Ich habe mich übrigens noch durch den Versuch überzeugt, daß längeres Kochen mit Acetanhydrid kein kohlenstoffreicheres Product erzeugt.

Eine einigermaßen exacte directe Bestimmung des Acetyls durch Zersetzung mittelst Alkalien war nicht ausführbar, da, wie ich oben angegeben, sich bereits die Stammsubstanz unter diesen Verhältnissen unter Säurebildung zersetzt. In zwei Versuchen, in welchen ich gewogene Mengen $2\frac{1}{2}$ und $3\frac{1}{2}$ Stunden lang mit Wasser und Magnesiahydrat kochen liefs, lösten sich Magnesiamengen, welche 12,6 und 14,2 pC. Acetyl entsprochen hätten. In einem dritten Versuch, bei dem ich das Kochen 24 Stunden lang fortsetzte, würde die gelöste Magnesia 17 pC. Acetyl entsprochen haben. Diese Werthe sind allerdings weit davon entfernt, die Existenz eines Monoacetylderivats zu beweisen, aber sie sprechen doch jedenfalls sehr zu Gunsten eines solchen. Ein Monoacetylderivat würde nur 10,5 pC. Acetyl verlangen, ein Biacetylderivat aber 19 pC. Es ist hierbei noch zu beachten, daß ich bei den vielen Acetylbestimmungen, welche ich im Laufe der letzten Jahre in ähnlicher Weise ausführte, kaum einen Fall beobachtete, in welchem nach dreistündigem Kochen mit Magnesia die Zersetzung nicht vollendet gewesen wäre.

Die Zusammensetzung des Acetylderivats wird übrigens durch diejenige eines entsprechenden Benzoylderivats vollständig bestätigt. Man liefs Hexaglyoxalhydrat mehrere Stunden mit Benzoylchlorür digeriren und erwärmte, während dieser Zeit sehr allmähig bis zum Kochen. Die nach dem Erkalten mit absolutem Aether ausgewaschene Masse wurde getrocknet und ein zweites Mal derselben Behandlung mit Benzoylchlorür unterworfen. Die mit Aether und Alkohol gewaschene Verbindung hat das Ansehen des Acetylderivats. Beim Erwärmen mit Alkohol und Schwefelsäure (nicht aber bei dem Controlversuch mit Alkohol allein) bildet sich Ben-

zoëäther. Die Analyse der einmal mit Benzoylchlorür behandelten Verbindung ergab :

47,1 pC. C und 3,9 pC. H,

nach der zweiten Behandlung :

47,4 pC. C und 3,9 pC. H.

Die Formel $C^{12}H^{13}(C^7H^5O)O^{13}$ verlangt :

48,5 pC. C und 3,8 pC. H.

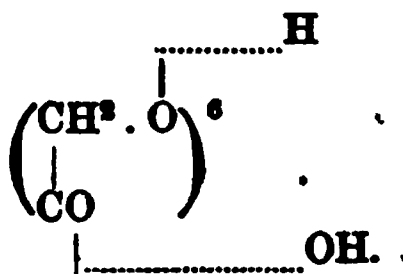
Die Verbindung enthielt eine geringe Aschenmenge, welche die Differenz im Kohlenstoffgehalt erklärt. Sowohl die Acetyl- als auch die Benzoyl-Verbindung sind in kochendem Alkohol etwas löslicher als die Stammsubstanz.

Aus dem Vorhergehenden ergibt sich, daß das Hexaglyoxalhydrat ein Hydroxyl enthält $= C^{12}H^{13}(OH)O^{12}$; es hat also die Function eines einsäuerigen Alkohols. Wasserstoffaddition könnte bei dieser Verbindung zu interessanten Resultaten führen, aber auch diese Reaction gelingt nicht leicht. Natriumamalgam sowie Zink und Salzsäure führen nicht zum Ziel. Warme concentrirte Jodwasserstoffsäure reagirt, aber die Reaction scheint complicirter Natur zu sein und ich werde später noch versuchen, ob sich dabei eine wohlcharakterisirte Verbindung erhalten läßt.

Das hypothetische, von sechs Molecülen Glycolsäure abstammende Hexaglycolid



wäre mit dem Hexaglyoxalhydrat isomer und hätte die Constitutionsformel:



Es wäre eine den Polymilchsäuren und Polysalicylsäuren analoge Verbindung.

8 *Schiff, ein Condensationsproduct des Glyoxals.*

Das von D e l f f s (Jahresb. f. Chem, 1858, 396) modificirte D e b u s'sche Verfahren zur Darstellung der Oxydationsproducte des Alkohols hat mir gute Resultate geliefert. Ich kann noch hinzufügen, dafs es nicht einmal nöthig ist, rothe rauchende Salpetersäure anzuwenden; auch gewöhnliche concentrirte Säure giebt eine befriedigende Ausbeute. Einen Litercylinder beschickt man mit 550 CC. Weingeist, unter welchen man ohne Einschaltung von Wasser 450 CC. Säure schichtet. Aufgesetzte Sicherheitsröhren, etwas Wasser enthaltend, bewirken den Verschluss und gestatten jederzeit, den Fortgang der Oxydation an den durchschlagenden Blasen zu beurtheilen. Ein Dutzend solcher Cylinder befindet sich in einer mit Wasser gefüllten kleinen Badewanne in einem 17 bis 20° warmen Raume. Die Verarbeitung wird nach 4 bis 5 Wochen vorgenommen.

Verbessertes Luftbad zum Erhitzen zugeschmolzener Röhren;

von *J. Habermann.*

Hierzu Tafel I.

(Eingelaufen den 21. Januar 1874.)

Die in den Laboratorien zum Erhitzen zugeschmolzener Röhren benutzten, meist nach der Angabe von Carius (diese Annalen **116**, 9) construirten kastenförmigen Luftbäder leiden an den Uebelständen, daß die Temperatur nicht in allen Theilen des Kastens gleichmäfsig ist und sich überhaupt schwer constant erhalten läfst. Auch consumiren sie, soll die Temperatur hoch gegeben werden, was sogar mit den gewöhnlichen Brennvorrichtungen nicht immer gut möglich ist, sehr beträchtliche Mengen von Gas.

Eine Abänderung, die ich in der Einrichtung dieses so viel gebrauchten Apparats angebracht habe, macht denselben um vieles verläßlicher und ökonomischer, und die günstigen Erfahrungen, die ich mit meinem modificirten Apparate gemacht habe, veranlassen mich, ihn zu beschreiben und für eine allgemeinere Einführung zu empfehlen.

Ich gebe dem oberen Theile des Kastens die Einrichtung eines Glaser'schen Verbrennungsofens, (diese Annalen Suppl. **7**, 213), d. h. ich verkleide sein aus eisernen Stäben bestehendes Gerippe mit thönernen Versatzstücken, und in den unteren mit Blechwänden versehenen Theil bringe ich, so wie dieß Stas bei seinem cylindrischen Luftbad thut *), drei bis vier Diaphragmen von engmaschigem Eisendrahtsieb an, so daß diese gewissermaßen den Boden des Kastens bilden. Dadurch

*) Untersuchungen über die Gesetze der chemischen Proportionen von Stas, übersetzt von L. Aronstein, S. 210. Leipzig, 1867.

bekommt derselbe die aus der Zeichnung Tafel I ersichtliche Gestalt. (Die Gröfsenverhältnisse sind dieselben wie bei dem Apparat von Carius.)

Die Hülzen für die Glasröhren sind von mäfsig starkem Kupferblech und werden an dem oberen Ende durch angelöthete Ringe in den für sie bestimmten Oeffnungen der aus starkem Eisenblech bestehenden Stirnwand des Ofens gehalten.

Durch entsprechende etwas tiefere Oeffnungen in der von demselben Blech gefertigten Rückwand ragen sie etwas aus dem Ofen heraus, liegen demzufolge schief in ihm, und sind am unteren Ende nicht vernietet, sondern nur mit einem federnden Drahtsiebpfropf geschlossen, der die zu erhitzende Glasröhre am Herausgleiten hindert.

Zum Erhitzen bediene ich mich eines Brenners mit drei Flammen, die 3 bis $3\frac{1}{2}$ Zoll von einander entfernt sind. Sie haben einen gemeinschaftlichen Hahn und die Schieber für den Luftzutritt sind mit einer beweglichen Stange verbunden, um sie alle gleichzeitig reguliren zu können.

Das Thermometer steckt in einem der hinteren Thondeckel.

Der ganze Apparat, der auf einem an einer Wand angebrachten eisernen Träger, oder auf einem passenden eisernen Gestelle ruht, wie in der Zeichnung, wird noch von einem geräumigen hölzernen Schutzkasten mit Schaufenstern umgeben, aus welchem durch eine seitliche Oeffnung der Hahn des Brenners, wie das freie Ende der Stange für die Luftregulirung herausragt, während die obere Seite des Kastens noch einen Ausschnitt für das Thermometer erhält.

Man bringt die Temperatur in diesem Luftbad leicht auf 300° C. und darüber.

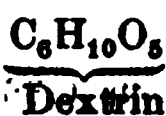
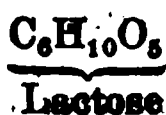
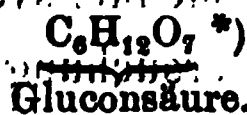
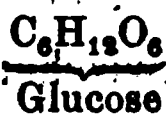
Doch ist die Temperatur der Röhre nicht genau die des Luftbades. Ich fand sie im Durchschnitt um 5 bis 8° niedriger.

Wien, Laboratorium des Prof. Hlasiwetz.

Ueber die Oxydationsprodukte des Amylums und Paramylums mit Brom, Wasser und Silberoxyd;

von *Demselben*.

Durch die Einwirkung von Brom und Wasser auf Kohlehydrate und eine darauf folgende Behandlung mit Silberoxyd bildet sich aus:



Um die betreffenden Untersuchungen zu vervollständigen habe ich auch noch das Amylum und das Paramylum derselben Behandlung unterworfen und theile im Folgenden die gemachten Erfahrungen mit.

Amylum. — Mich genau an die bei den anderen Kohlehydraten mitgetheilten Vorschriften haltend, habe ich (in Partien von 50 Grm.) 200 Grm. reines Stärkemehl zu der Oxydation verwendet.

Bei der Bromirung verschwindet das Stärkemehl völlig, indem sich eine zuerst bräunliche, hinterher weingelb gefärbte Lösung bildet.

Es tritt dabei Kohlensäure und etwas Bromoform auf. Die Behandlung mit Silberoxyd zeigte keine neuen Erscheinungen.

*) Diese Annalen 155, 120.

***) Daselbst 120, 281.

****) Daselbst 162, 297.

Die aus dem basischen Bleisalz mit Schwefelwasserstoff abgeschiedene Säure wurde zur Darstellung des Kalk-, Baryt- und Cadmiumsalzes verwendet, indem die erhaltene Flüssigkeit mit den kohlensauren Salzen dieser Metalloxyde abgesättigt wurde.

Das Kalksalz krystallisirte nach einiger Zeit aus der dicklichen Lauge und zeigte nach dem Umkrystallisiren genau die Verhältnisse des *dextronsauren Kalkes*.

Ich habe zur Bestätigung, aufser den Analysen, auch noch die Löslichkeitsverhältnisse ermittelt, die nach meinen früheren Untersuchungen die Differenz zwischen diesem und dem isomeren gluconsauren Kalk constatiren.

I. 0,297 Grm. bei 125 bis 130° C. getrocknetes Salz gaben 0,362 Kohlensäure und 0,144 Wasser.

II. 0,300 Grm. getrockneter Substanz gaben 0,3615 Kohlensäure und 0,1465 Wasser.

III. 0,322 Grm. getrockneter Substanz gaben 0,042 Calciumoxyd.

IV. 0,306 Grm. getrockneter Substanz gaben 0,0405 Calciumoxyd.

V. 0,769 Grm. lufttrockener Substanz verloren bei 125 bis 130° C. 0,0295 Wasser.

	$C_6H_{11}CaO_7$	I.	II.	III.	IV.
C	33,49	33,24	32,90	—	—
H	5,12	5,22	5,46	—	—
Ca	9,35	—	—	9,30	9,45

	$C_6H_{11}CaO_7 + \frac{1}{2}H_2O$	V.
$\frac{1}{2}H_2O$	4,00	3,84.

I. 14,550 Grm. einer bei 16,5° C. gesättigten Lösung des Salzes gaben 0,160 schwefelsauren Kalk.

II. 15,537 Grm. derselben Lösung gaben 0,172 schwefelsauren Kalk.

Demnach enthalten 100 Theile der Lösung :

I.	II.
3,1	3,1 Theile des Salzes.

Vom dextronsauren Kalk lösen 100 Theile Wasser bei derselben Temperatur 3,0 Gewichtstheile.

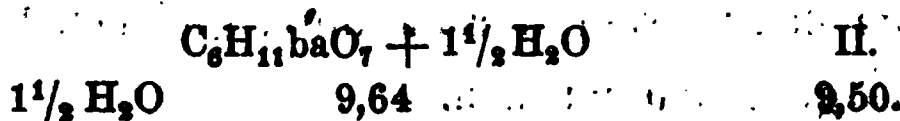
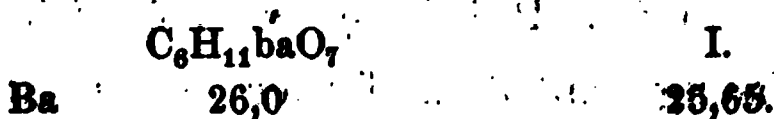
Das Barytsalz der Dextronsäure ist zum Unterschiede von dem der Gluconsäure schwieriger krystallisirt zu erhalten.

Das *Barytsalz* der aus der Stärke gebildeten Säure trocknete gummiartig ein. Ich habe diese Masse wiederholt aufgelöst und hingestellt, bis sich endlich in der Flüssigkeit Krystalle zu bilden begannen, die sich indessen nicht sehr vermehrten; mindestens die Hälfte des Salzes blieb in den Laugeu gelöst.

Die Krystalle ließen sich nun ganz gut umkrystallisiren, erwiesen sich aber nach der Bestimmung ihres Krystallwasser-gehaltes als *gluconsaurer Baryt*.

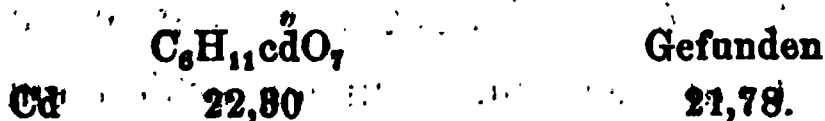
I. 0,525 Grm. bei 120° C. getrocknetes Salz gaben 0,229 schwefel-sauren Baryt.

II. 0,9325 Grm. lufttrockene Substanz verlor bei 120° C. 0,0885 Wasser.



Aus diesen Thatsachen ließe sich schließen, daß die Stärke zunächst Dextronsäure geliefert hatte, welche sich in der Form des Baryumsalzes allmählig in die isomere Glucon-säure verwandelte, so daß sich bei diesen Säuren derselbe Uebergang, wie von Dextrin zu Glucose wiederholt.

Das *Cadmiumsalz* gab über diese Verhältnisse keine weiteren Aufschlüsse. Seine Lauge trocknete gummiartig ein, und die Analyse des mit Weingeist gefällten flockigen, nach dem Trocknen und Zerreiben ein kreidiges Pulver darstellenden Präparats bestätigte nur die empirische Formel der Vorhan-denen Säure :



Paramylum. — Ich verdanke die Quantität dieses seltenen Kohlehydrats, mit welcher die Versuche ausgeführt wurden,

der grossen Gefälligkeit, des Herrn Prof. Gottlieb in Graz, dem ich hierfür meinen verbindlichsten Dank abstatte.

Das Paramylum zeigt bei seiner Umwandlung in eine Säure keine von den beim Amylum beobachteten abweichenden Erscheinungen.

Das erhaltene Oxydationsproduct wurde gleichfalls in die drei aus dem Amylum dargestellten Salze verwandelt.

Das Kalksalz krystallisirt ähnlich dem dextronsauren Kalk. Allein ich möchte es doch noch nicht ohne Weiteres als mit diesem identisch betrachten, denn es weicht im Krystallwassergehalt sowohl, wie in den Löslichkeitsverhältnissen von diesem ab.

Es krystallisirt nämlich wasserfrei, während der dextronsaure Kalk $\frac{1}{2}$ Molecül und der gluconsaure Kalk ein Molecül Krystallwasser enthält. 100 Theile einer bei 165° C. gesättigten wässerigen Lösung enthalten ferner 3,8 Theile des Salzes, während vom dextronsauren Kalk unter gleichen Verhältnissen nur 3 Theile gefunden wurden.

Die Analyse beweist die Formel $C_6H_{11}CaO_7$:

- I. 0,887 Grm. bei 125 bis 130° C. getrocknetes Salz gaben 0,4115 Kohlensäure und 0,168 Wasser.
 II. 0,3075 Grm. getrocknetes Salz gaben 0,0395 Calciumoxyd.

	$C_6H_{11}CaO_7$	I.	II.
C	33,49	33,31	—
H	5,12	5,54	—
Ca	9,35	—	9,17.

Diese abweichenden Verhältnisse des Kalksalzes der aus dem Paramylum erhaltenen Säure lassen vermuthen, dass dieselbe mit der Dextronsäure nur isomer, nicht identisch ist.

An dem Barytsalze hingegen gelang es mir nicht diese Verschiedenheit aufzuweisen, denn ich erhielt ein Salz, welches unzweifelhaft dextronsaurer Baryt war, so dass nur übrig bliebe anzunehmen, auch diese vielleicht neue Säure verwandle

sich unter dem Einflusse einer Base wie Baryt in die entsprechende isomere.

Ich fand für das Barytsalz aus Paramylum 26,0 pC. Baryum (bezogen auf wasserfreie Substanz) und 12,4 pC. Krystallwasser.

Der Formel des dextronsauren Baryts entsprechen 26,0 pC. Ba und 12,0 pC. Krystallwasser.

Das Cadmiumsalz glich in allen Stücken dem aus Amylum dargestellten.

Es gab bei 100° C. getrocknet 22,41 pC. Cd, während die Formel $C_6H_{11}CdO_7$ 22,31 pC. Cd verlangt.

Leider konnte ich bei der beschränkten Menge Materials diesen Versuchen keine weitere Ausdehnung geben und aus der Darstellung der freien Säure (durch Umsetzung des Kalksalzes in das basische Bleisalz und Zersetzung desselben mit Schwefelwasserstoff) gewann ich keinen entscheidenden Beweis für die Besonderheit der Säure aus Paramylum.

Sie sowohl, wie jene aus Amylum bilden saure farblose Syrupe, die äußerlich der Dextronsäure und Gluconsäure gleichen. In Beziehung auf diese letztere muß ich indess nachträglich mittheilen, daß das von der früheren Untersuchung erübrigte und in der Sammlung des Laboratoriums aufbewahrte Präparat, welches über ein Jahr lang syrupös geblieben war, nunmehr beginnt, sich mit Krystallen zu erfüllen.

Es ist daher die frühere Angabe über die Unkrystallisirbarkeit der Gluconsäure dahin zu berichtigen, daß sie, wenngleich sehr schwer, doch krystallisirbar ist.

Wien, Laboratorium des Prof. Hlasiwetz.

Ueber den Natrongehalt der Pflanzenaschen;

von G. Bunge.

Assistent am chemischen Laboratorium zu Dorpat.

(Eingelaufen den 23. Februar 1874.)

Es ist in neuerer Zeit unter den Agriculturchemikern und Pflanzenphysiologen mehrfach die Ansicht ausgesprochen worden, daß das Natron nicht zu den unentbehrlichen Nahrungsstoffen der Pflanze gehöre, daß viele Pflanzen auch bei völliger Entziehung der Natronsalze in ihrer normalen vollen Entwicklung vom Samen zum Samen in keiner Weise gehemmt werden. Hauptsächlich beriefen sich die Anhänger dieser Ansicht auf die Ergebnisse der „Wasserculturen“, auf das ungestörte Wachsthum einiger Pflanzen in angeblich natronfreien Salzlösungen. Einen anderen Weg zur Entscheidung dieser Frage schlug Peligot ein: er unterwarf die Asche einer grossen Zahl von Pflanzen der *qualitativen* Prüfung auf Natron und erhielt dabei für eine ganze Reihe wildwachsender und cultivirter Pflanzen ein negatives Resultat*). Peligot hat schliesslich die Asche der Gartenbohne (*Phaseolus vulgaris*, Haricot) auch einer *quantitativen* Analyse unterworfen**) und bei Anwendung der Trennungsmethode mit Platinchlorid nur Kali, kein Natron in derselben gefunden.

0,235 Grm. Chloralkalien gaben $0,765 \text{ KPtCl}_3 = 0,2336 \text{ KCl}$.

Bei einer zweiten Bestimmung gaben:

0,850 Grm. Chloralkalien $1,138 \text{ KPtCl}_3 = 0,3475 \text{ KCl}$.

Peligot zieht daraus den Schluss, daß die Bohnen frei von Natron gewesen seien.

*) Ann. chim. phys. [4] **12**, 431 oder Compt. rend. **65**, 729; ferner Ann. chim. phys. **16**, 353 und **22**, 406.

) Ann. chim. phys. [4], **30, 218.

Dieses Resultat, welches um so auffallender ist, als die von Peligot analysirten Bohnen in natronreichem Boden waren gezogen worden, glaube ich aus einem Fehler in der von diesem Forscher angewandten Methode der Alkalibestimmung erklären zu müssen.

Peligot hat nämlich die Alkalien nur im Wasserauszuge der Bohnenasche bestimmt *), das Natron aber geht in

*) Bei der *qualitativen* Prüfung auf Natron hat Peligot gleichfalls meist nur den Wasserauszug der Asche untersucht. Nur einmal (quelquefois) wurde auch der in Wasser unlösliche Theil der Asche geprüft, da Peligot glaubte, das Natron könne mit der Kieselsäure eine unlösliche Verbindung eingegangen sein. Außerdem aber scheint mir Peligot's Methode der Prüfung nicht frei von Fehlerquellen zu sein. Sie bestand wesentlich darin, die Alkalien in salpetersaure Salze überzuführen und durch Einengen ihrer Lösung den größten Theil des Kali's als salpetersaures Kali herauskrystallisiren zu lassen. Die Mutterlauge wurde darauf mit Schwefelsäure eingedampft, der Rückstand geglüht, die neutralen schwefelsauren Salze gelöst und wiederum ein Theil des Kali's durch Herauskrystallisiren entfernt. Die so erhaltene Mutterlauge wurde der spontanen Verdunstung überlassen. Es schieden sich hierbei meist nur die klaren, durchsichtigen Krystalle des schwefelsauren Kali's aus, während in den Fällen, wo die Asche natronhaltig war, zugleich die matten, mehligen, efflorescirenden Krystalle des schwefelsauren Natrons auftraten. Gegen diese Methode läßt sich der Einwand erheben, daß der größte Theil des Natrons möglicherweise schon vor der letzten Verdunstung als Doppelsalz mit dem salpetersauren und schwefelsauren Kali herauskrystallisirt war. Diesen Einwand, soweit er die *schwefelsauren* Doppelsalze betrifft, sucht Peligot durch synthetische Versuche zu beseitigen, aus denen hervorgeht, daß bei der spontanen Verdunstung eines Gemenges von schwefelsaurem Kali und Natron das letztere noch erkennbar ist, wenn dasselbe nur 2 pC. des Salzgemenges beträgt. In Bezug auf das salpetersaure Doppelsalz aber bleibt der Einwand bestehen. Es könnte durch die Bildung dieses Doppelsalzes sehr wohl ein so großer Theil des Natrons abgeschieden worden sein, daß in der letzten Mutterlauge das schwefelsaure Natron weniger als 2 pC. des Salzgemenges betrug.

Gegen die andere, von Peligot zum qualitativen Nachweis des Natrons angewandte Methode, bei welcher das Kali als Kalium-

einigen Aschen nur zum geringeren Theil in das Wasser-extract über; der grössere Theil bildet mit den phosphorsauren alkalischen Erden unlösliche Doppelsalze*); er kann somit nur in der salzsauren oder salpetersauren Lösung bestimmt werden.

Auf dieses Verhalten des Natrons wurde ich bei Gelegenheit meiner zahlreichen Bestimmungen des Alkaligehaltes der Milch aufmerksam. Ich theile daher beispielsweise eine dieser Bestimmungen mit.

300 CC. *Kuhmilch* wurden in einer Platinschale eingedampft und bei beginnender Rothgluth verkohlt. Die Kohle wurde mit heissem Wasser extrahirt, worauf sie sich bei beginnender Rothgluth vollständig einäschern liess. Die kohlenfreie Asche wurde darauf so lange mit heissem Wasser ausgewaschen, bis das Filtrat auf eine mit Salpetersäure schwach angesäuerte Silberlösung nicht mehr reagierte. Der in Wasser unlösliche Rückstand wurde in Salpetersäure**) gelöst und die Alkalibestimmung in der salpetersauren und in der Wasserlösung getrennt ausgeführt. Ich erhielt aus der *Wasserlösung* :

platinchlorid gefällt und das Filtrat auf Natron geprüft wird, lässt sich zwar nichts einwenden; ob aber diese Methode auch bei der Prüfung des in Wasser unlöslichen Theiles der Asche angewandt worden, giebt Peligot nicht an.

[*)] Auf die Bildung der Doppelphosphate der Alkalien und alkalischen Erden in der Asche hat meines Wissens zuerst H. Rose aufmerksam gemacht. Pogg. Annalen 76, 230 u. 330; 77, 288.

**) In Salpetersäure und nicht wie gewöhnlich in Salzsäure löste ich bei dieser Analyse den Rückstand, weil ich zugleich den Chlorgehalt desselben bestimmen wollte, um die Frage zu entscheiden, ob die Alkalien mit den alkalischen Erden bloß Doppelphosphate oder auch chlorhaltige, apatitähnliche Verbindungen bilden. Ich fand bloß 0,0008 Grm. AgCl. Das überschüssige Silber wurde mit Schwefelwasserstoff gefällt und darauf im Filtrate die Alkalibestimmung ausgeführt.

0,9925 Grm. KCl + NaCl; daraus 2,8208 KPtCl₃;
daraus berechnet :

0,5438 Grm. KO und 0,0700 NaO;

aus der salpetersauren Lösung wurden erhalten :

0,3675 Grm. KCl + NaCl; daraus 0,4861 Grm. KPtCl₃;

daraus berechnet :

0,0937 Grm. KO und 0,1162 NaO.

Bei einer zweiten Bestimmung, bei welcher der Wasserauszug mit der salzsauren Lösung vereinigt analysirt wurde, erhielt ich aus 150 CC. derselben Milch :

0,6781 Grm. KCl + NaCl; daraus 1,6475 Grm. KPtCl₃.

Berechnet man die bei der ersten Bestimmung in der salpetersauren und Wasserlösung zusammen gefundenen Mengen der Chloralkalien und des Kaliumplatinchlorids auf 150 CC. Milch, so erhält man :

0,6800 Grm. KCl + NaCl; daraus 1,6534 Grm. KPtCl₃.

Das Ergebniss der getrennten Bestimmung der Alkalien in der salpetersauren und Wasserlösung wird also durch die Bestimmung derselben in der salzsauren Lösung der Gesamtasche bestätigt.

Von den 0,1862 Grm. NaO, welche in 300 CC. Milch enthalten waren, kamen 0,1162 auf den in Wasser unlöslichen Theil der Asche und nur 0,0700 auf den löslichen. In dem ersteren war das Verhältniss von NaO : KO = 1 : 0,8, in dem letzteren = 1 : 7,8. Man ersieht hieraus, *dass, wenn die Alkalien bloß in dem Wassereextracte der Asche bestimmt werden, man nicht nur zu niedrige Werthe erhält, sondern auch ein ganz falsches Verhältniss der beiden Basen, und dass das Natron in gewissen Aschen weit sicherer in dem unlöslichen, als in dem löslichen Theile derselben nachweisbar ist.*

Dieses Ergebniss fand H. v. Behaghel durch im hiesigen Laboratorium ausgeführte synthetische Versuche bestätigt, aus

denen hervorging, daß beim Glühen von Chloralkalien mit dreibasisch-phosphorsaurem Kalk hauptsächlich das Natron mit dem Kalksalze unlösliche Verbindungen eingeht, in weit geringerer Menge das Kali.

Die von mir zur *Bestimmung der Alkalien* angewandte *Methode* war folgende. Der *Wasserauszug* wird in einer Platinschale mit so viel Barytwasser versetzt, daß sich an der Oberfläche der Lösung, nach vorhergegangenen Umrühren, ein Häutchen bildet; darauf wird die Mischung erwärmt und heiß filtrirt, wobei der Trichter mit einem Uhrglase bedeckt ist; es wird darauf durch das Filtrat in einer Platinschale zur Ausfällung des überschüssigen Baryts ein Strom von Kohlensäure geleitet, erwärmt, filtrirt, das Filtrat in einer Platinschale eingedampft, der Rückstand schwach geglüht, mit wenig Wasser aufgenommen, durch ein kleines Filter filtrirt und das Filtrat mit Salzsäure in einer kleinen Platinschale eingedampft. Die Chloralkalien werden geglüht, gewogen und mit Platinchlorid getrennt.

Die *salpetersaure oder salzsaure Lösung* wird in einer Platinschale zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit ein paar Tropfen Salpetersäure, resp. Salzsäure und Wasser wieder gelöst, mit Barytwasser bis zur Bildung des Häutchens versetzt und heiß filtrirt. Es wird darauf aus dem Filtrate der Kalk und Baryt mit Ammoniak und kohlensaurem Ammon gefällt, filtrirt und das Filtrat in einer Platinschale eingedampft. Die Ammoniaksalze werden vorsichtig, bei möglichst niedriger Temperatur abgeraucht. Da die mit kohlensaurem Ammon und Ammoniak versetzte Lösung immer noch eine geringe Menge kohlensaurer alkalischer Erden enthält, welche sich beim Eindampfen und Abrauchen mit dem Chlorammonium resp. salpetersauren Ammon in die entsprechenden löslichen Salze umsetzen, so wird der Rückstand, mit Wasser aufgenommen, mit Oxalsäure eingedampft, geglüht,

bis kein Aufschäumen mehr bemerkbar ist, nochmals mit wenig Wasser aufgenommen, filtrirt, in einer kleinen Platinschale eingedampft, geglüht und darauf in wenig Wasser gelöst. In den Fällen, wo die Lösung nicht klar ist, wird nochmals durch ein kleines Filter filtrirt und darauf erst die Lösung mit Salzsäure eingedampft. Die geglühten und gewogenen Chloralkalien werden in der bekannten Weise durch Platinchlorid getrennt.

Um mich von der Genauigkeit meiner *Ausführung* dieser Methode zur *Trennung der Alkalien* zu überzeugen, habe ich geglühte und gewogene Mengen vollkommen reinen Chlorkaliums und Chlornatriums zusammen gelöst, mit Platinchlorid eingedampft u. s. w.

0,4556 Grm. KCl mit 0,6570 NaCl gaben 1,4963 KPtCl₃ = 0,4565 KCl.

Aus dem Filtrate erhielt ich nach Ausfällung des Platins mit Schwefelwasserstoff:

0,6588 Grm. NaCl.

Um mich von der Genauigkeit meiner *Ausführung* der obigen *Trennungsmethode der Alkalien von den übrigen Aschenbestandtheilen* zu überzeugen, habe ich folgenden Versuch ausgeführt:

0,2726 KCl und 0,3472 NaCl wurden mit phosphorsaurem Kalk, freier Phosphorsäure, schwefelsaurer Magnesia und Eisenchlorid in eine Platinschale zusammengebracht; das Ganze wurde durch Zusatz von Salzsäure gelöst, eingedampft, mit einigen Tropfen Salzsäure und Wasser wieder gelöst, mit Barytwasser übersättigt u. s. w.

Ich erhielt auf diese Weise:

0,6187 Grm. KCl + NaCl; daraus 0,8903 Grm. KPtCl₃;

daraus berechnet:

0,2716 Grm. KCl und 0,3471 NaCl.

Nach dieser Methode habe ich nur die Alkalien in den *Samen der Gartenbohne* bestimmt. Dieselben wurden

mit destillirtem Wasser wiederholt gewaschen, getrocknet, grob zermahlen und nochmals bei 100° C. getrocknet. 165,21 Grm. des getrockneten Bohnenmehls wurden darauf in einer Platinschale verkohlt, mit Wasser extrahirt, nochmals geglüht u. s. w. Erst nach dreimaliger Extraction mit Wasser gelang es, bei beginnender Rothgluth eine vollkommen kohlenfreie Asche zu erhalten. Diese wurde mit heißem Wasser so lange ausgewaschen, bis sie auf eine mit Salpetersäure schwach angesäuerte Silberlösung nicht mehr reagierte. Die vereinigten Wasserauszüge wurden auf 500 CC. verdünnt. 50 CC. von dieser Lösung gaben :

0,4777 Grm. $\text{KCl} + \text{NaCl}$; daraus 1,5587 Grm. $\text{KPtCl}_6 = 0,4755 \text{ KCl}$.

Der ganze in Wasser unlösliche Theil der Asche wurde in Salzsäure gelöst. Nachdem die geringe in demselben enthaltene Menge Kieselsäure durch Eindampfen in einer Platinschale, Erwärmen auf ca. 150° C. u. s. w. vollständig abgeschieden worden, wurden in der oben angegebenen Weise die Alkalien bestimmt. Ich erhielt :

0,8628 Grm. $\text{KCl} + \text{NaCl}$; daraus 2,7692 Grm. KPtCl_6 ;
daraus berechnet :

0,8448 Grm. KCl und 0,0180 NaCl .

Aus dem nach Abscheidung des Kaliumplatinchlorids erhaltenen Filtrate wurde das Platin durch Chlorammonium gefällt, filtrirt, das Filtrat in einer Platinschale eingedampft, der Rückstand geglüht und mit Wasser aufgenommen. Da hierbei ein wenig Platinschwamm zurückblieb, so wurde nochmals filtrirt, das Filtrat in einer kleinen Platinschale eingedampft, geglüht und gewogen. Ich erhielt :

0,0177 Grm. NaCl .

Um mich davon zu überzeugen, daß dieses Chlornatrium frei von alkalischen Erden sei, löste ich dasselbe wieder in etwas Wasser, dampfte mit Oxalsäure ein und glühte. Der geglühte Rückstand löste sich in Wasser fast vollkommen

klar wieder auf. Er war somit frei von Kalk, Magnesia oder Baryt. Die Lösung wurde nun nochmals mit Salzsäure eingedampft, um die Flammenreaction mit Alkohol vorzunehmen: ich erhielt die vollkommen reine gelbe Natronflamme. Es wurde darauf das Chlornatrium mit Platinchlorid versetzt, eingedampft und mit ein paar Tropfen Wasser und etwas Alkohol wieder gelöst. Es schied sich nur eine unwägbar geringe Menge Kaliumplatinchlorid am Boden der Platinschale ab.

Die gewogenen 0,0177 Grm. muß ich daher für nahezu reines Chlornatrium halten.

Selbstverständlicherweise waren alle bei der Analyse angewandten Reagentien auf ihre Reinheit geprüft worden: das Barytwasser erwies sich als frei von Alkalien, die Salzsäure, das Ammoniak und kohlensaure Ammon verdampften auf einem blanken Platinblech ohne Rückstand; eben so war auch nach dem Abbrauchen des Chlorammoniums und der Oxalsäure kein Rückstand auf dem Platinblech bemerkbar; das Platinchlorid war vollkommen rein.

Wir sehen also, daß der Natrongehalt des löslichen Theiles der Bohnenasche allerdings ein sehr geringer ist. Die Differenz zwischen dem aus dem Kaliumplatinchlorid berechneten Chlorkalium und den gewogenen Chloralkalien ist ungefähr dieselbe, wie in den Bestimmungen Peligot's, aus welchen dieser den Schluss zog, die Bohnenasche sei frei von Natron.

Der Natrongehalt des unlöslichen Theiles der Asche aber ist nicht zu bezweifeln; er ist zwar gering, aber doch mit Sicherheit nachweisbar und quantitativ genau bestimmbar.

Es muß hierzu bemerkt werden, daß ich die Alkalien bloß in den Samen der Bohnen bestimmt habe, Peligot dagegen in der ganzen Pflanze. Da nun nach den bisherigen Analysen der Natrongehalt der übrigen Pflanzentheile größer

ist, als der der Samen, so hätte Peligot einen noch höheren Natrongehalt finden sollen, als ich. Andererseits aber ist hierbei zu berücksichtigen, daß die Samen weit reicher an Phosphorsäure und ärmer an Kalk sind, als die übrigen Theile der Pflanze, daß daher beim Einäschern der letzteren die Bedingungen zur Bildung der Doppelphosphate des Natrons mit dem Kalk weit ungünstiger sind. Es könnte daher wohl sein, daß beim Einäschern der ganzen Pflanze der relative Natrongehalt des unlöslichen Theiles der Asche geringer und der Nachweis des Natron in demselben daher schwieriger ist, als in der Asche der Samen. Die phosphorsäurearmen Aschen sind jedoch meist reich an Kieselsäure, welche gleichfalls mit den Alkalien und alkalischen Erden unlösliche Doppelverbindungen eingehen kann. Es ist also unter *allen* Umständen unzulässig, die Alkalien bloß in dem löslichen Theile der Asche zu bestimmen.

In derselben Weise wie in der Asche der Bohnen habe ich den Alkaligehalt des *Klee's*, des *Wiesenheues*, der *Aepfel* und der *Erdbeeren* bestimmt. Nur wurde hier die Bestimmung in der vereinigten salzsauren und Wasserlösung nach vorhergegangener Abscheidung der Kieselsäure ausgeführt. Die Ergebnisse der Analysen waren folgende:

52,54 Grm. lufttrockenen *Wiesenheues* gaben 1,3305 KCl + NaCl;
daraus 4,2542 Grm. $KPtCl_6$;

daraus berechnet :

1,2978 Grm. KCl und 0,0327 NaCl.

Die nach der oben angegebenen Methode im Filtrate ausgeführte directe Bestimmung des NaCl ergab:

0,0323 Grm. NaCl.

Da diese nach dem Eindampfen und Glühen mit Oxalsäure sich nicht klar wieder lösten, so wurde nochmals durch ein kleines Filter filtrirt, das Filtrat in einer kleinen Platinschale mit Salzsäure eingedampft, geglüht und gewogen; ich erhielt:

0,0294 Grm. NaCl.

Diese zeigten die reine gelbe Natronflamme und hinterließen bei der Behandlung mit Platinchlorid und Alkohol nur eine Spur von Kaliumplatinchlorid.

Auf 1000 Theile des lufttrockenen Heues kommen also:

15,61 Grm. KO und 0,297 NaO.

67,05 Grm. lufttrockenen *Kleeheues* *) gaben 2,1043 KCl + NaCl;
daraus 6,8295 KPtCl₃.

daraus berechnet:

2,0835 Grm. KCl und 0,0208 NaCl.

Die directe Bestimmung des NaCl im Filtrate ergab:

0,0192 Grm. NaCl;

nach dem Eindampfen und Glühen mit Oxalsäure, nochmaliger Filtration u. s. w.:

0,0188 Grm. NaCl.

Diese zeigten die reine gelbe Alkoholflamme und lieferten bei der Behandlung mit Platinchlorid nur eine Spur von Kaliumplatinchlorid.

Auf 1000 Theile lufttrockenen Kleeheues kommen also:

19,63 Grm. KO und 0,145 NaO.

49,265 Grm. bei 100°C. getrockneter *Aepfel*, welche vor dem Trocknen mit destillirtem Wasser wiederholt waren gewaschen worden, gaben:

0,8355 Grm. KCl + NaCl; daraus 2,7207 Grm. KPtCl₃.

Daraus berechnet:

0,8300 Grm. KCl und 0,0055 NaCl,

direct bestimmt:

0,0065 Grm. NaCl.

Dasselbe gab die reine gelbe Alkoholflamme und mit Platinchlorid nur eine Spur von Kaliumplatinchlorid.

1000 Grm. Trockensubstanz der *Aepfel* enthielten also:

10,64 Grm. KO und 0,070 NaO.

*) Dasselbe bestand nicht bloß aus Klee, sondern enthielt auch Gramineen u. s. w.

29,008 Grm. bei 100° C. getrockneter *Erdbeeren* gaben 1,0077 KCl + NaCl; daraus 3,2720 KPtCl₃.

Daraus berechnet:

0,9982 Grm. KCl und 0,0095 NaCl,

direct bestimmt:

0,0110 Grm. NaCl.

Die Prüfung auf die Flammenreaction und mit Platinchlorid ergab dasselbe Resultat, wie bei den früheren Bestimmungen.

1000 Theile Trockensubstanz der *Erdbeeren* enthalten also:

21,74 Grm. KO und 0,201 NaO.

Die beiden letzteren Früchte habe ich analysirt, um mich davon zu überzeugen, ob der Natrongehalt derselben wirklich ein so hoher ist, wie er nach der einzigen bisher ausgeführten Bestimmung angegeben wird. Richardson *) fand in den Aepfeln auf 1000 Theile Trockensubstanz 4,93 Grm. KO und 3,60 NaO. *Erdbeeren* auf 1000 Theile Trockensubstanz 7,15 Grm. KO und 9,66 NaO (l).

Ueber die Methode dieser Analyse findet sich keine Angabe.

Zur Bestätigung früherer Angaben über den bedeutenden Natrongehalt der *Runkelrüben* theile ich noch das Ergebniss der folgenden Bestimmung mit:

205,5 Grm. der *frischen Wurzeln* gaben 1,8885 KCl + NaCl; daraus 4,5645 KPtCl₃,

daraus berechnet:

4,28 pro Mille KO und 1,28 pro Mille NaO.

Ich bin weit entfernt davon, durch meine wenigen Analysen die Ansicht Peligot's, dass es natronfreie Pflanzen giebt und dass das Natron für den Lebensprocess vieler Pflanzen entbehrlich sei, als widerlegt anzusehen. Eben so wenig aber kann ich diese Ansicht durch die Analysen Peligot's als erwiesen gelten lassen.

*) Thomas Richardson, Beiträge zur chemischen Kenntniss der Vegetabilien, diese Annalen 63, Tabelle am Ende des Bandes.

Auch durch die Ergebnisse der „Wasserculturen“ scheint mir die Entbehrlichkeit des Natrons vorläufig noch keineswegs festgestellt zu sein. Unter allen Versuchen dieser Art sind meines Wissens die von Nobbe, Schröder und Erdmann *) die einzigen, bei denen die in der natronfreien Lösung gezogenen Pflanzen nach Beendigung des Versuches einer Aschenanalyse unterworfen wurden. Die genannten Forscher aber fanden in den von ihnen gezogenen Pflanzen eine quantitativ sehr wohl bestimmbare Menge Natron **), und geben die Möglichkeit zu, daß ihre Salzlösungen nicht vollkommen natronfrei gewesen seien ***). Dasselbe muß auch für alle anderen Versuche schon aus dem Grunde zugegeben werden, weil die Pflanzen in Glasgefäßen gezogen wurden. Die That- sache, daß in den Versuchen Nobbe's die Pflanzen trotz des jedenfalls geringen Natrongehaltes der Nährsalzlösung dennoch eine quantitativ bestimmbare Menge dieser Base aufgenommen hätten, scheint mir eher für als gegen die physiologische Wichtigkeit des Natrons zu sprechen.

Die Möglichkeit muß jedenfalls Jeder zugeben, daß ein im Organismus constant vorkommender Stoff, selbst wenn er immer nur in äußerst geringer Menge angetroffen wird, dennoch eine wichtige Rolle spielt und für den Lebensproceß unentbehrlich ist. Ich habe im Gesamtorganismus eines jungen Kaninchens (105 Grm. schwer) nur 0,0066, in dem einer jungen Katze (182 Grm.) 0,0122 Grm. Eisenoxyd gefunden. Wer wollte daraus den Schluß ziehen, das Eisen sei für den animalischen Lebensproceß von keiner Bedeutung!?

Dorpat, den 16. Februar 1874.

*) Landw. Versuchsstationen 13, 321.

**) A. a. O. 383, 384, 418, 419 und 420.

***) A. a. O. 384.

Ueber Oxysulfobenzid und einige neue Derivate desselben;

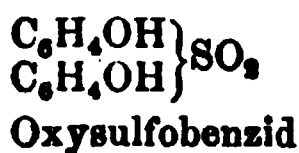
von Dr. J. Annaheim.

(Eingelaufen den 28. December 1873.)

In diesen Annalen 74, 311 giebt Cahours Kenntniss von einer Substanz, dem Sulfanisolid $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3 \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3 \end{matrix} \bigg\} \text{SO}_2$, über die im Allgemeinen bis auf heute wenig mehr bekannt geworden ist, als was der Entdecker derselben bereits mitgetheilt hat, nämlich dafs sie bei der Destillation von rauchender Schwefelsäure in abgekühltes Anisol sich bildet, dafs sie sich in Aether und Weingeist löst, schmilzt und sublimirt und dafs sie endlich mit Schwefelsäure Anisolsulfosäure $\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3\text{SO}_3\text{H}$ liefert. Ueber ihr Verhalten zu den Halogenen, zu Salpetersäure u. s. w. wissen wir hingegen nichts, trotzdem von der Muttersubstanz, dem Anisol ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3$), zahlreiche Abkömmlinge bekannt sind. Ich hatte mir nun vorgenommen, diese Lücke auszufüllen, und es handelte sich zunächst um die Beschaffung des nöthigen Materials.

Ich habe genau nach den von Cahours gegebenen Vorschriften gearbeitet, das Verfahren wurde auch nach verschiedenen Richtungen abgeändert, allein bei all' meinen Anstrengungen erhielt ich nicht eine Spur der gewünschten Substanz. Es blieb mir daher nichts anderes übrig, als auf andere Methoden zur Darstellung des Sulfanisolid zu denken.

Vergleicht man nun die Formel des Sulfanisolid mit derjenigen des Oxysulfobenzids, so findet man



sofort, dafs eine nahe Beziehung zwischen diesen beiden Sub-

stanzen bestehen muß und daß Sulfanisolid nichts anderes sein kann, als ein Oxysulfobenzid, worin die beiden Hydroxylwasserstoffatome durch das Radical Méthyl CH_3 ersetzt sind.

Ohne sofort auf die specielle Beschreibung der angestellten Versuche einzugehen, theile ich jetzt schon mit, daß die erhaltenen Resultate obige Auffassung vollkommen bestätigen, daß sich durch Einführung verschiedener Alkoholradicale auf dem noch zu beschreibenden Wege beliebig viele Verbindungen herstellen lassen, und gehe nun über zur Darstellung von Oxysulfobenzid.

1. *Darstellung von Oxysulfobenzid und Phenoltrisulfosäure.*

Das Oxysulfobenzid erhält man nach L. Glutz (diese Annalen 147, 52), indem man 3 Theile englische Schwefelsäure mit 2 Theilen chemisch reinen Phenols mischt und die Mischung 3 bis 4 Stunden im Oelbad auf 160° erhitzt, worauf sich beim Eingießen der erkalteten Masse in wenig Wasser das Oxysulfobenzid krystallinisch ausscheidet.

Bei mehreren auf diese Weise angestellten Versuchen machte ich die Beobachtung, daß sich unter Umständen kein Oxysulfobenzid ausscheidet und daß im Allgemeinen die Ausbeute auffallend gering ist. Diefs veranlafte mich schon früher (Journal für pract. Chemie, 1870, 14), das von Glutz angegebene Verfahren in der Weise abzuändern, daß gleiche Theile englische Schwefelsäure und Phenol 5 bis 6 Stunden lang auf 190 bis 195° erhitzt wurden, wobei sich die Masse tief dunkelroth färbt und aus der sich durch Eingießen in wenig Wasser etwa 20 pC. vom Gewicht des angewandten Phenols Oxysulfobenzid ausscheidet, während Glutz nur 10 bis 12 pC. erhielt. Während mich damals dieses Resultat ziemlich befriedigte und ich glaubte es allgemein empfehlen zu können, machte ich leider seither wieder die Erfahrung, daß es Umstände giebt, unter denen sich absolut kein Oxy-

sulfobenzid ausscheidet, und ich war deshalb genöthigt, mich aufs Neue mit der Frage über die Herstellung des Oxysulfobenzids zu beschäftigen.

Zunächst handelte es sich darum, zu erfahren, wie verhält sich Oxysulfobenzid zu concentrirter Schwefelsäure. Gutz giebt an, daß sich beim Erwärmen der Mischung beider Substanzen vermuthlich Oxyphenylschwefelsäure und Oxyphenylendisulfosäure bilde, oder richtiger gesagt (Kekulé, Zeitschrift für Chemie 1867, 197) Phenolmonosulfosäure und Phenoldisulfosäure. Eine Barytbestimmung des dargestellten Salzes hatte ihm 23 pC. Baryum ergeben.

Phenolmonosulfosaures Baryum verlangt 28,36 pC. und phenoldisulfosaures Baryum 35,21 pC. Baryum, oder, wenn man annimmt, wie Gutz gethan hat, wofür aber keine That-sachen sprechen, es sei vielleicht in der Phenoldisulfosäure nur die Hälfte des vertretbaren Wasserstoffs durch Baryum ersetzt, also eine Art saures Salz, 21,30 pC. Wenn nun auch ohne Weiteres zugegeben werden muß, daß sich durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Oxysulfobenzid nicht leicht etwas anderes bilden kann, als irgend eine Phenolsulfosäure, so weichen die von Gutz gefundenen Zahlen doch so sehr von den berechneten ab, daß mindestens eine Controle nöthig schien.

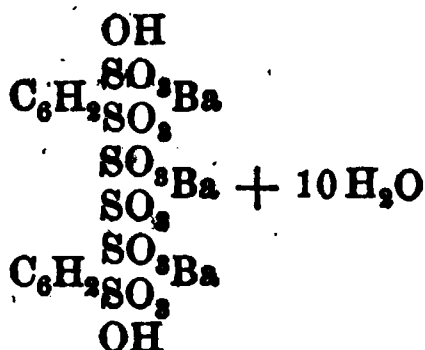
Zu dem Zwecke wurden 50 Grm. Oxysulfobenzid mit 150 Grm. rauchender Schwefelsäure zusammengebracht und etwa 1 bis 2 Stunden im Oelbad auf 180 bis 190° erhitzt. Die Mischung färbt sich allmähig ziemlich dunkel und entwickelt gegen das Ende etwas schweflige Säure. Nach theilweisem Erkalten wird die Masse in kaltes Wasser gegossen, worin sie sich klar löst und mit kohlensaurem Baryum neutralisirt und sogleich abfiltrirt. Sofort nach dem Filtriren und theilweise schon während desselben scheiden sich aus der noch warmen Lösung auf der Oberfläche und auf dem Grunde

des Gefäßes eine Menge weißer glänzender Krystalle ab. Dieselben wurden von der Mutterlauge getrennt und zu lösen versucht. Die Verbindung ist aber so schwer löslich, daß es auf den ersten Blick den Eindruck macht, als hätte man es mit schwefelsaurem Baryum zu thun.

Beim Verbrennen von etwas Substanz auf dem Platinblech überzeugte ich mich aber sofort, daß hier eine organische Verbindung vorlag. Dieselbe wurde hierauf in mehrere kleine Portionen getheilt und jede einzeln für sich im Reagirrohr in stark siedendem Wasser gelöst und möglichst rasch abfiltrirt. Aus der Gesamttflüssigkeit schieden sich beim Erkalten kleine glänzende tafelförmige prismatische Krystalle von sehr charakteristischer Gestalt aus. Dieselben wurden nach dem soeben mitgetheilten Verfahren noch 2 bis 3 mal umkrystallisirt, über Schwefelsäure getrocknet und endlich der Analyse unterworfen.

- I. 0,3766 Grm. Substanz (erste Krystallisation) auf 180° erhitzt, haben abgegeben 0,056 Wasser, und beim Erhitzen mit Schwefelsäure ergeben 0,2096 schwefelsaures Baryum = 0,12324 Baryum.
- II. 0,5462 Grm. Substanz (zweite Krystallisation) auf 180° im Luftbad erhitzt haben abgegeben 0,0800 Wasser, und mit Schwefelsäure behandelt geliefert 0,3058 BaSO_4 = 0,1798 Ba.
- III. 0,405 Grm. auf 180° erhitzt haben abgegeben 0,0584 H_2O .

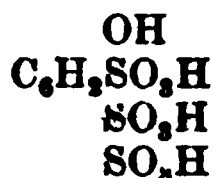
Die Formel



		Gefunden		
	verlangt	I.	II.	III.
Ba_2	82,80	82,72	82,91	—
$10\text{H}_2\text{O}$	14,86	14,86	14,64	14,41

Diese Zahlen stimmen so genau mit der Formel des phenoltrisulfosauren Baryums überein, daß wenn auch eine Bestimmung des Schwefels und des Kohlenstoffs nicht vorliegt,

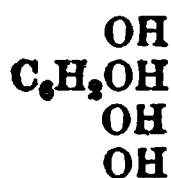
die bisher aus Mangel an Material nicht möglich war, an der Existenz dieser interessanten Verbindung, der *Phenoltrisulfosäure*,



über die meines Wissens bis auf heute noch nichts veröffentlicht worden, nicht mehr gezweifelt werden kann.

Der so eben beschriebene Versuch wurde mit denselben Quantitäten Oxysulfobenzid und Schwefelsäure und in derselben Weise wiederholt und in Bezug auf die Phenoltrisulfosäure genau die gleichen Resultate erhalten. Es ist sehr wahrscheinlich, daß genannte Verbindung schon direct bei der Einwirkung von Phenol auf rauchende Schwefelsäure sich bildet, ja daß sie vielleicht schon oft in Händen von Chemikern gewesen ist, aber in Folge der Schwerlöslichkeit des Barytsalzes sich der Beobachtung entzogen hat.

In der Voraussicht, daß sich von dieser neuen Verbindung zahlreiche Abkömmlinge darstellen lassen, daß vielleicht durch Schmelzen mit Kalihydrat ein Körper von der Formel



erhältlich ist, schien es geboten, die Phenoltrisulfosäure etwas weiter zu untersuchen. Allein weil einerseits der Zweck meiner Arbeit mehr nach einer andern Seite hin gerichtet ist, andererseits weil es mir momentan am nothwendigen Material fehlt und mir meine amtliche Stellung nicht erlaubt, mich ununterbrochen mit demselben Gegenstand abzugeben, bin ich genöthigt, in Bezug auf genannten Körper mich auf das bis dahin Mitgetheilte zu beschränken, und hoffe, später Ausführlicheres mittheilen zu können *).

*) Obige Zeilen waren bereits niedergeschrieben und ihrem Hauptinhalte nach in den Berichten der deutschen chemischen Gesell-

Was nun die weitere Untersuchung der durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Oxysulfobenzid erhaltenen:

schaft **B**, 1306 veröffentlicht worden, als mir am 1. December 1875 von C. Sennhofer aus Innsbruck eine Abhandlung über Phenoltrisulfosäure zugesandt wurde, die seither in diesen Annalen **130**, 110 erschienen ist.

So weit nach dem bis jetzt Vorliegenden eine Vergleichung der beiderseitig erhaltenen Resultate möglich ist, stimmen unsere Angaben über Phenoltrisulfosäure insofern mit einander überein, als von beiden Seiten das Barytsalz sehr schwerlöslich gefunden wurde, weichen aber darin von einander ab, daß das Barytsalz von C. Sennhofer weniger Krystallwasser enthält, als das meinige.

Woher diese Unterschiede kommen, vermag ich einstweilen nicht zu entscheiden, vielleicht liegen verschiedene Modificationen derselben Säure vor.

Gegenwärtig bin ich damit beschäftigt, die Phenoltrisulfosäure direct durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Phenol darzustellen, und die bisher erhaltenen Resultate sind insofern von Interesse, als durch dieselben die Existenz einer *Phenoltetrasulfosäure* angezeigt erscheint. Es wurden nämlich 125 Grm. chemisch reines Phenol mit 500 Grm. rauchender Schwefelsäure gemischt und im Oelbad etwa 2 bis 3 Stunden auf 190 bis 200° C. erhitzt. Die Masse bräunt sich sehr stark und entwickelt bedeutend schweflige Säure. Nach dem Erkalten wurde mit BaCO_3 neutralisirt und abfiltrirt. Da das Barytsalz der Phenoltrisulfosäure in Wasser fast unlöslich ist, so lag der Gedanke sehr nahe, es möchte die Hauptmenge des genannten Salzes vermengt mit BaSO_4 sich im Rückstande befinden, der bei der Neutralisation entsteht. Das dabei erhaltene Filtrat, das der Hauptsache nach nur aus phenoldisulfosaurem Baryum bestehen konnte, wurde deshalb nicht weiter berücksichtigt, der Rückstand hingegen einige Mal mit kaltem Wasser ausgewaschen und nachher mit 15 Grm. K_2CO_3 längere Zeit auf dem Wasserbade digerirt und abfiltrirt. Aus dem Filtrat schieden sich beim Abdampfen auf der Oberfläche eine Menge kleiner weißer Krystalle ab, die in kaltem Wasser ziemlich schwer, in siedendem aber leicht löslich waren. Dieselben wurden aus Wasser dreimal umkrystallisirt und erwiesen sich unter dem Mikroskop als bestehend aus kleinen, durchaus gleichartigen, stumpfen, ortho- oder klinorhombischen Pyramiden.

Eine dreimalige Kaliumbestimmung des entwässerten Salzes hatte ergeben I 28,07, II 28,07 und III 27,49 pC. Kalium (I und II dieselbe Krystallisation, III nachdem noch einmal umkrystallisirt

Producte anbetrifft, so wurde die bei obigen Versuchen erhaltene Mutterlauge weiter abgedampft, und daraus ein zweites, in prachtvollen prismatischen Krystallen anschliessendes Barytsalz erhalten. Dasselbe wurde mit einer entsprechenden Menge von kohlensaurem Kalium gekocht und so das Kaliumsalz dargestellt, das in ausgezeichneten durchsichtigen glänzenden prismatischen Krystallen anschofs. Das Salz wurde über Schwefelsäure getrocknet und der Analyse unterworfen. Dieselbe hat ergeben :

0,5562 Grm. Substanz bei 160° getrocknet haben abgegeben 0,0292 Wasser und mit Schwefelsäure erhitzt geliefert 0,280 K_2SO_4 = 0,1256 Kalium.

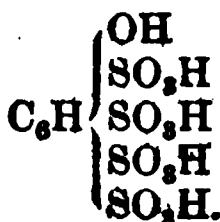
Die chemische Formel

	OH	
	$C_6H_5SO_3K, H_2O$	
	SO_3K	
	verlangt	gefunden
K_2	22,45	22,58
H_2O	5,17	5,25.

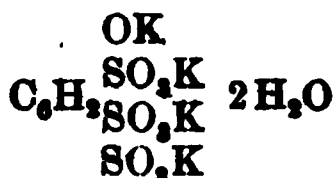
war). Diese Zahlen stimmen mit der Formel des phenoltetrasulfosauren Kaliums



welches 27,61 pC. Kalium verlangt, in einer solchen Weise überein, daß dadurch die Existenz der Phenoltetrasulfosäure angezeigt erscheint



Aus der Mutterlauge schieden sich durch weiteres Eindampfen eine Menge Krystallnadeln aus, die möglicherweise das von C. Sennhofer beschriebene basische phenoltrisulfosaure Kalium sein können.



Durch diese kurzen Notizen, die durch spätere Untersuchungen bestätigt und ergänzt werden sollen, mögen einstweilen meine Prioritätsrechte bezüglich der Phenoltetrasulfosäure gewahrt bleiben.

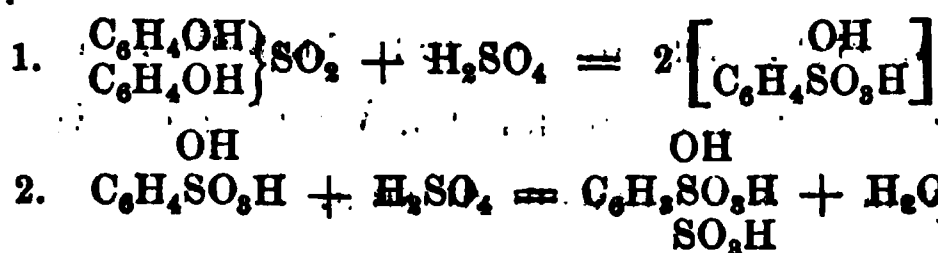
Bei der Einwirkung von 150 Grm. rauchender Schwefelsäure auf 50 Grm. Oxysulfobenzid bei 180 bis 190° Hitze bildet sich also Phenoldisulfosäure und Phenoltrisulfosäure.

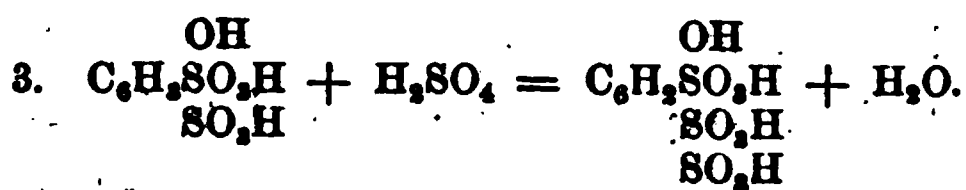
Um zu erfahren, wie sich englische Schwefelsäure zu Oxysulfobenzid verhält, wurden 20 Grm. der letzteren Substanz mit einem Ueberschuss der ersteren gemischt und etwa 1 bis 2 Stunden im Oelbad auf 180 bis 190° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde wieder mit Wasser verdünnt, mit kohlensaurem Baryum neutralisirt und mit kohlensaurem Kalium gekocht und so das Salz der letzteren Base dargestellt. Die mikroskopische Untersuchung und eine Kalibestimmung haben ergeben, dass sich Paraphenolmono- und Phenoldisulfosäure gebildet hatte.

Endlich wurde noch ein letzter Versuch ausgeführt, um zu erfahren, wie sich die beiden Körper in niedriger Temperatur verhalten, indem 20 Grm. Oxysulfobenzid mit einem Ueberschuss englischer Schwefelsäure gemischt und längere Zeit auf dem Wasserbade digerirt wurden.

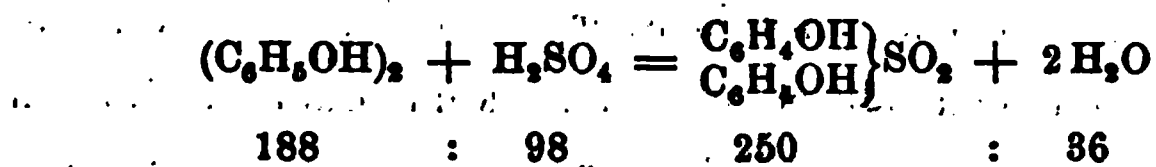
Aus der mit Wasser verdünnten angesäuerten Lösung liess sich mit Aether noch eine bedeutende Quantität unveränderten Oxysulfobenzids ausziehen, so dass daraus hervorgeht, dass bei der Siedetemperatur des Wassers Oxysulfobenzid nur unvollständig angegriffen wird.

Fassen wir nun endlich die Resultate der sämtlichen bis dahin angestellten Versuche zusammen, so geht daraus hervor, dass Oxysulfobenzid in höherer Temperatur von concentrirter Schwefelsäure zersetzt wird, und zwar in der Weise, dass sich je nach Umständen Phenolmonosulfosäure, Phenoldisulfosäure oder Phenoltrisulfosäure bildet nach den Gleichungen:





Und für die Darstellung des Oxysulfobenzids folgt die praktische Regel, dass jeder Ueberschuss von Schwefelsäure vermieden werden muss und dass voraussichtlich die genannte Verbindung sich einfach nach der Gleichung bildet :



In der That haben hierüber angestellte Versuche ergeben, dass obige Auffassung die richtige ist, und nach meinen zahlreichen Erfahrungen verfährt man nun zur Darstellung des Oxysulfobenzids am besten in folgender Weise.

Chemisch reines Phenol und rauchende Schwefelsäure werden im Verhältniss obiger Gleichung, d. i. 188 Phenol und 98 Schwefelsäure, oder in runden Zahlen 2 : 1, in einem offenen Kolben gemischt und im Oelbad 3 bis 5 Stunden auf 180 bis 190° erhitzt. Bei dieser Temperatur gelangt die Mischung allmählig in's Sieden, färbt sich nach und nach tief dunkelroth, aber ohne irgend welche Spur von Verkohlung oder nennenswerther Entwicklung von schwefliger Säure zu zeigen, und stösst beim Umschütteln, das sehr häufig wiederholt werden muss, gewaltig Wasserdämpfe aus. Lässt man die Masse im Oelbad erkalten, so schießen lange Krystallnadeln an, und der ganze Kolbeninhalt erstarrt zu einem grossen Krystallklumpen, der sich in dieser Form sehr schwierig herausbringen lässt. Um diesen Uebelstand zu vermeiden, thut man am besten, die noch warme zähflüssige Masse in wenig Wasser zu gießen, wobei man die Vorsicht anwendet, dass man mit dem weiteren Zugießen wartet, bis die ersten Antheile, die man mit einem Holz- oder Glasstab an den Wänden des Gefässes reibt, in eine Krystallmasse verwandelt sind.

Die Ausbeute an Oxysulfobenzid ist bei dieser Methode eine ganz vorzügliche. Bei drei in dieser Weise angestellten Versuchen wurden aus je 700 Grm. Phenol und 350 rauchender Schwefelsäure 445 Grm. Oxysulfobenzid erhalten, d. h. 63,5 % vom Gewicht des angewandten Phenols. Hätte man es in der Gewalt, die beiden wirksamen Substanzen genau in der berechneten Menge zusammen zu bringen, würde man dieselben vielleicht in einem Glasrohr eingeschmolzen auf 180° erhitzen, so wäre voraussichtlich die theoretische Ausbeute erhältlich.

Es schien mir noch von Interesse, zu erfahren, was sich bei dem Proceß neben Oxysulfobenzid gebildet hatte.

Das schwach-röthliche Filtrat wurde deshalb mit BaCO₃ neutralisirt, filtrirt, abgedampft und das Barytsalz mit kohlensaurem Kalium zersetzt. Das Kalisalz krystallisirte in wohl ausgebildeten sechsseitigen länglichen Tafeln, die, wie die Untersuchung ergeben hatte, kein Krystallwasser enthalten. Dasselbe wurde einige Male umkrystallisirt, über Schwefelsäure getrocknet und der Analyse unterworfen.

0,8106 Grm. ergaben mit Schwefelsäure behandelt 0,333 schwefelsaures Kalium = 0,14948 Kalium.

Die chemische Formel



verlangt

gefunden

K

18,43

18,43

d. h. es hat sich Paraphenolsulfosäure gebildet.

Um zu erfahren, ob vielleicht noch Metaphenolmonosulfosäure vorhanden sei, wurde, nachdem das Salz der Parasäure abgeschieden war, die Mutterlauge weiter eingedampft, allein immer die charakteristischen sechsseitigen länglichen Tafeln des paraphenolsulfosauren Kaliums erhalten. Endlich wurde ein Theil des Kalisalzes noch mit Kaliumhydroxyd in einer Silberschale geschmolzen, die Schmelze in verdünnter Schwefelsäure gelöst, mit Aether extrahirt und abdestillirt. Es blieben einige schwach gelblich gefärbte Öeltropfen zurück, die auf

der Zunge süßlich – bitter schmecken, mit Ammoniak sich röthlich färben und in wässriger Lösung mit Bromdämpfen übergossen feine weisse Krystallnadeln absetzen alles Eigenschaften, welche als charakteristisch für Resorcin angegeben werden, das sich beim Schmelzen von paraphenolsulfosaurem Kalium mit Kalihydrat bildet:

Was nun endlich die Reinigung des Oxysulfobenzids anbelangt, so kam man im Allgemeinen in der von Glutz angegebenen Weise verfahren, wobei man allerdings kein weisses Product erhält. Handelt es sich aber darum, auch die letzten Spuren des anhängenden röthlichen Farbstoffs zu entfernen, so verfährt man am besten in folgender Weise. Das Rohmaterial wird mit Wasser ausgekocht, das Oxysulfobenzid löst sich und ein dunkelroth gefärbtes Oel, das in Wasser fast unlöslich ist, bleibt zurück. Diese Operation wird mit den ausgeschiedenen Krystallen noch einmal wiederholt und endlich eine grössere Menge in möglichst wenig siedendem Alkohol gelöst. Beim Erkalten scheidet sich das Oxysulfobenzid aus und der grösste Theil des Farbstoffs bleibt in Lösung. Werden die ausgeschiedenen Krystalle noch einmal in siedendem Wasser gelöst, so erhält man das Oxysulfobenzid in absolut rein weissen, glänzenden, halb Zoll langen prismatischen Krystallnadeln, die bei 239° C. schmelzen.

Nach diesen Erörterungen glaube ich die Frage über die beste Methode der Darstellung des Oxysulfobenzids als ziemlich erledigt ansehen zu dürfen und gehe nun über zur Beschreibung der einzelnen Derivate desselben.

2. *Tetrachloroxysulfobenzid,*



Behandelt man Oxysulfobenzid mit Salzsäure und chloressaurem Kalium, so entsteht neben verschiedenen chinonartigen

Zersetzungsproducten, unter denen namentlich Tetrachlorchinon $C_6Cl_4O_2$ nachgewiesen wurde, oben genannte Verbindung. Zu ihrer Darstellung verfährt man in folgender Weise.

Ein inniges Gemenge von 1 Theil Oxysulfobenzid und 2 Theilen chlorsaurem Kalium, beide vorher zusammen fein pulverisirt, wird in einem geräumigen Kolben allmählig mit der 120 bis 150fachen Menge Salzsäure übergossen. Die Flüssigkeit färbt sich bald dunkelroth und auf dem Boden des Kolbens bildet sich eine röthlichbraune Masse. Nach ungefähr einer Stunde ist die Operation vollendet. Man filtrirt ab, wäscht den Rückstand anfangs mit kaltem, dann mit warmem Wasser und endlich mit kaltem Alkohol aus. Es bleibt eine weisse pulverige Masse zurück, die aus Tetrachloroxysulfobenzid besteht.

Zur Reinigung löst man dasselbe in heissem Alkohol, filtrirt ab und setzt der Lösung das gleiche Volumen siedenden Wassers zu. Nach kurzer Zeit scheidet sich die Verbindung in Form weisser langer nadelförmiger Krystalle ab, die, noch zwei- bis dreimal umkrystallisirt, genügend rein zur Analyse sind. Läßt man die alkoholische Lösung ohne Zusatz von Wasser etwa 12 Stunden stehen, so erhält man das Tetrachloroxysulfobenzid in Form von grossen perlmutterglänzenden Prismen. Die so dargestellte Verbindung ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

- I. 0,456 Grm. Substanz mit chromsaurem Blei im Sauerstoffstrom verbrannt ergaben 0,6227 CO_2 , entsprechend 0,1696 C, und 0,0742 H_2O , entsprechend 0,00824 H.
- II. 0,6325 Grm. Substanz mit Salpetersäure und Kaliumbichromat im zugeschmolzenen Glasrohr erhitzt ergaben 0,374 $BaSO_4$, entsprechend 0,0513 S.
- III. 0,4497 Grm. Substanz mit Kalk geglüht ergaben 0,6762 $AgCl$, entsprechend 0,1629 Cl.

		Die Formel		gefunden		
		$\begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{OH} \\ \text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{OH} \end{array} \text{SO}_2$				
		verlangt		I.	II.	III.
C ₁₂	144	37,11		37,23	—	—
H ₆	6	1,54		1,80	—	—
S	32	8,24		—	8,11	—
Cl ₄	142	36,59		—	—	36,86
O ₄	64	—		—	—	—
<hr/>						
388.						

Je nach seiner Darstellung erhält man das Tetrachloroxysulfobenzid in Form von kurzen, dicken, perlmutterglänzenden Prismen, oder als weisse lange Krystallnadeln. Es ist unlöslich in Wasser und sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, löslich hingegen in Aether, Benzol und heissem Alkohol, ebenso in caustischen und kohlensauren Alkalien, aus denen es die Kohlensäure austreibt. Die dadurch entstehenden Salze sind noch nicht weiter untersucht. Bei 288 bis 289° schmilzt es zu einer bräunlichgelben Flüssigkeit und erstarrt beim Erkalten wieder zu langen Krystallnadeln.

Die Ausbeute an Tetrachloroxysulfobenzid ist bei der so eben angegebenen Methode im Allgemeinen eine sehr geringe zu nennen, indem das Oxysulfobenzid durch das nascenten Chlor leicht zu stark angegriffen und in chinonartige Körper übergeführt wird. Um zu erfahren, was sich als Nebenproduct noch gebildet hatte, wurde der mit kaltem Alkohol erhaltene Auszug abdestillirt und ein dunkles Oel erhalten, das allmählig erstarrte.

Durch Sublimation wurde daraus eine bedeutende Menge eines goldgelben Körpers in rhombischen Blättchen erhalten. Derselbe war in Kalilauge löslich und aus der Lösung schieden sich bald lange dunkelgefärbte Krystallnadeln aus (Chloranilsaures Kalium). Eine Chlorbestimmung des gelben sublimirten Körpers hat folgende Zahlen ergeben :

0,074 Grm. Substanz mit concentrirter Salpetersäure und festem salpetersaurem Silber nach Carius im zugeschmolzenen Glasrohr erhitzt, lieferten 0,1995 AgCl, entsprechend 0,04239 Chlor.

Die chemische Formel des Tetrachlorchinons $C_6Cl_4O_2$

		verlangt	gefunden
C ₆	72	—	—
Cl ₄	142	57,72	57,27
O ₂	32	—	—
	<hr/> 246		

somit zu den jetzt schon zahlreichen eine neue Bildungsweise dieses Körpers.

3. Tetrabromoxysulfobenzid.



Diese der so eben beschriebenen vollkommen analoge Verbindung kann nach zwei Methoden erhalten werden.

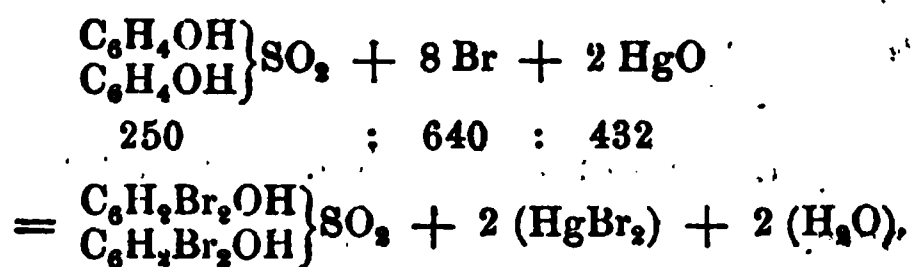
1. Eine abgewogene Menge Oxysulfobenzid wird in einem entsprechenden Kölbchen ohne Weiteres mit der berechneten und gemessenen Menge Brom übergossen und fortwährend herumgeschüttelt. Es beginnt sofort eine lebhafte Gasentwicklung von Bromwasserstoffsäure, das Oxysulfobenzid löst sich auf und in wenigen Minuten ist die Reaction, die nach beistehender Gleichung verläuft, vollendet:



Das überschüssige Brom und die Bromwasserstoffdämpfe werden durch Erhitzen im Wasserbade verjagt, die festgewordene Masse mit Wasser ausgekocht und endlich in Alkohol gelöst.

Beim langsamen Verdunsten des Lösungsmittels scheidet sich das Tetrabromoxysulfobenzid in kurzen, dicken, klinorhombischen Prismen aus. Versetzt man die Lösung sofort mit Wasser, so fällt ein Theil in ölförmigen Tropfen nieder, die in kurzer Zeit erstarren, ein anderer Theil in feinen mikroskopischen Nadeln.

2. Die Verbindung kann auch erhalten werden nach der von Hlasiwetz (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **2**, 551) für die Jodsubstitutionsproducte angegebenen Methode mit Brom und Quecksilberoxyd in alkoholischer oder wässriger Lösung nach der Gleichung:



Zum Versuch wurden 75 Grm. Oxysulfobenzid mit der durch die Gleichung ausgedrückten nöthigen Menge Quecksilberoxyd zusammengerieben, in einen Kolben gebracht, mit Wasser übergossen und allmählig die berechnete Menge Brom zugesetzt, wobei eine ziemliche Erwärmung stattfand und eine Braunfärbung eintrat. Nach Vollendung der Reaction, die etwa eine Viertelstunde dauerte, wurde das Ganze mit Wasserdämpfen destillirt, weil nach der dunklen Färbung und dem Geruch zu schliessen war, daß sich wieder chinonartige Körper gebildet hatten. In dem Destillat fanden sich erstens ein gelber ölförmiger Körper, der in kurzer Zeit erstarrte (Bromanil?); zweitens schied sich bald eine Menge feiner, weißer, fadenförmig verschlungener Krystalle aus, und endlich färbte sich das anfangs vollkommen farblose Destillat in kurzer Zeit tief weinroth und ließ bis den andern Morgen einen braunen, harzartigen Körper fallen.

Ein in gleicher Weise mit gasförmigem Chlor statt mit Brom ausgeführter Versuch ergab im Wesentlichen dieselben Resultate; wiederum erschien jener fadenförmig krystallisirende weißse Körper, der schmilzt, wieder krystallinisch erstarrt, und, wie eine vorläufige Untersuchung ergab, keinen Schwefel, wohl aber Chlor resp. Brom enthielt. Allein die Ausbeute an allen diesen Destillationsproducten war so gering, daß an eine genauere Untersuchung nicht gedacht werden konnte, und es

müssen zuerst später die näheren Bedingungen ihrer Entstehung festgestellt werden. Die Hauptmasse der Substanz befand sich noch im Destillationskolben, theils in Lösung, theils in fester Form. Es wurde abfiltrirt und der Rückstand zur Entfernung des Bromquecksilbers und des Quecksilberoxyds mit kohlensaurem Natrium ausgekocht. Das Tetrabromoxysulfobenzid löste sich auf und konnte nachher als eine noch ziemlich dunkelgefärbte Masse mit Salzsäure wieder ausgefällt werden. Zur Reinigung wurde sie etwa 2 bis 3 Mal mit Alkohol umkrystallisirt, getrocknet und nachher der Analyse unterworfen.

I. 0,318 Grm. Substanz mit chromsaurem Blei im Sauerstoffstrom verbrannt ergaben 0,804 CO_2 , entsprechend 0,0829 C, und 0,0385 H_2O , entsprechend 0,0042 H.

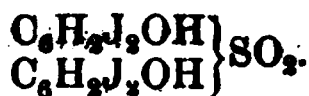
II. 0,433 Grm. Substanz mit concentrirter Salpetersäure und festem salpetersaurem Silber im zugeschmolzenen Glasrohr erhitzt ergaben 0,5789 AgBr, entsprechend 0,2463 Br.

Die Formel			gefunden	
$\left. \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_2\text{OH} \\ \text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_2\text{OH} \end{array} \right\} \text{SO}_2$				
verlangt			I.	II.
C_{12}	144	25,44	26,06	—
H_6	6	1,06	1,32	—
Br_4	320	56,58	—	56,89
O_4	64	—	—	—
S	32	—	—	—
	566			

Tetrabromoxysulfobenzid ist unlöslich in Wasser und schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich dagegen in heissem Aethyl- und Amylalkohol, caustischen und kohlensauren Alkalien; die dadurch entstehenden Salze sind in Wasser und Alkohol löslich und konnten nicht krystallisirt erhalten werden. Auf 278 bis 279° erhitzt schmilzt es unter ziemlich starker Bräunung.

Zur Darstellung verfährt man am besten nach der ersten Methode; und zwar sowohl wegen der gröfseren, ja sogar theoretischen Ausbeute und dem viel reineren Product.

4. Tetrajodoxysulfobenzid,



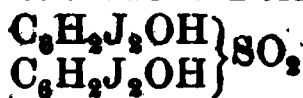
Zur Darstellung dieser Verbindung wurden 12,5 Grm. chemisch reines Oxysulfobenzid mit 51 Grm. Jod gemischt, in Alkohol gelöst und der Lösung auf einmal 30 Grm. gefälltes Quecksilberoxyd zugesetzt. Es erfolgt eine schwache Wärmeentwicklung, das Jod verschwindet, rothes und gelbes Quecksilberjodid kommen zum Vorschein und das Ganze verwandelt sich ungefähr innerhalb 10 Minuten in einen dicken Brei. Nach Beendigung der Umsetzung wurde die Masse zuerst einige Mal mit Alkohol und nachher mit Aether ausgewaschen und endlich mit kohlensaurem Kalium gekocht und abfiltrirt. Aus der schwach gelblich gefärbten Lösung schied sich auf Zusatz von Salzsäure das Tetrajodoxysulfobenzid in weissen amorphen Flöcken ab.

Dieselben wurden auf einem Filter gesammelt, noch einmal in reinem kohlensaurem Natrium gelöst, mit HCl ausgefällt, sorgfältig gewaschen und endlich der Analyse unterworfen.

I. 0,4364 Grm. Substanz mit concentrirter Salpetersäure und festem salpetersaurem Silber im zugeschmolzenen Glasrohr erhitzt haben ergeben 0,5593 AgJ, entsprechend 0,29377 J.

II. 0,419 Grm. Substanz mit concentrirter Salpetersäure im zugeschmolzenen Glasrohr erhitzt und nachher mit BaCl₂ gefällt, haben ergeben 0,13534 BaSO₄, entsprechend 0,01858 S.

Die chemische Formel



verlangt

gefunden

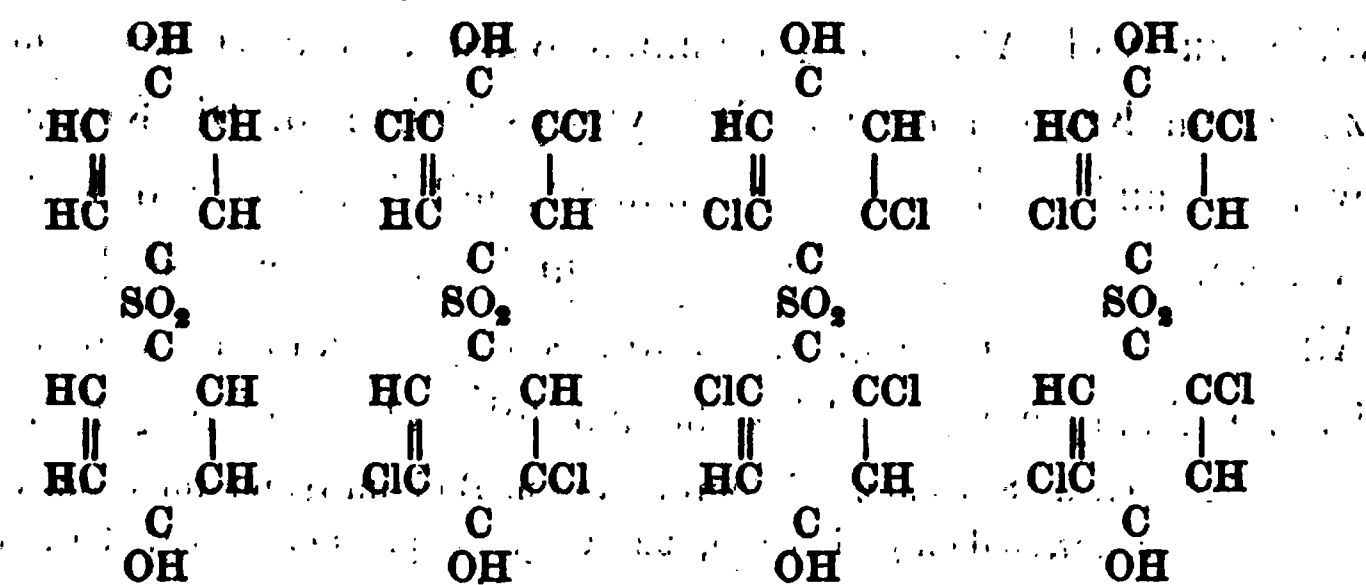
		I.	II.
J ₄	67,87	67,81	—
S	4,24	—	4,43

Tetrajodoxysulfobenzid ist unlöslich in Wasser, kaltem Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und fast nur spurweise löslich in siedendem Alkohol und Eisessig, aus welchen es in feinen mikroskopischen Krystallnadeln sich

ausscheidet; leicht löslich hingegen ist es in caustischen und kohlsauren Alkalien. Bei ungefähr 260 bis 270° schmilzt es und zersetzt sich sofort.

Bei den bisher mitgetheilten Verbindungen wurde versucht, diejenigen Wasserstoffatome im Benzolkern, die direct mit dem Kohlenstoff verbunden sind, zu substituiren. Welche Stellung den einzelnen Chlor-, Brom- und Jodatomen zukommt, ist aus den bisher bekannten Thatsachen noch nicht mit Sicherheit zu schliessen, aber jedenfalls läßt sich vermuthen, aus Gründen, die später noch angeführt werden sollen, daß sie gleichmäfsig in beiden Benzolkernen vertheilt sind.

Hat das Oxysulfobenzid, wie ich später versuchen werde nachzuweisen, beistehende Formel, so sind unter andern folgende Isomeren möglich:



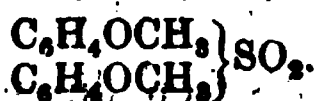
Oxysulfobenzid

Tetrachloroxysulfobenzid.

Welche von den möglichen Formeln die richtige ist, muß erst durch später noch anzustellende Versuche ermittelt werden.

In den nachfolgenden Verbindungen ist nun der Wasserstoff des Hydroxyls, theilweise auch der mit dem Kohlenstoff verbundene, substituirt.

5. Methyloxysulfobenzid,

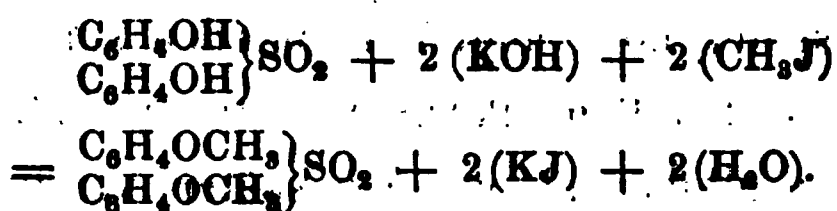


Behandelt man Phenolkalium mit Jod-Methyl, -Aethyl oder -Amyl, so entstehen, wie von Cahours und Anderen nachge-

wiesen wurde, die Anisole, d. h. Phenole deren Hydroxylwasserstoff durch ein Alkoholradical ersetzt ist, und es liefs sich daher mit ziemlicher Sicherheit erwarten, dafs dieselbe Reaction auch hier zu Resultaten führen mufste.

Das Methyloxysulfobenzid erhält man, indem die äquivalenten Mengen Oxysulfobenzid, Kalihydrat und Jodmethyl in Alkohol gelöst und ungefähr eine Stunde im Wasserbad mit aufrechtstehendem Kühler gekocht werden.

Die Reaction verläuft einfach nach der Gleichung



Schon während des Kochens scheidet sich das gebildete Jodkalium an der Gefäfswand ab, und beim Erkalten, falls nicht zu viel Alkohol genommen wurde, erstarrt das Ganze zu einem Krystallbrei von Methyloxysulfobenzid. Die Krystalle werden auf einem Filter gesammelt, mit Wasser und kaltem Alkohol ein wenig ausgewaschen und nachher aus siedendem Alkohol ein oder zwei Mal umkrystallisirt, und die Substanz ist zur Analyse rein. Dieselbe hat folgende Zahlen geliefert:

0,8244 Grm. Substanz mit chromsaurem Blei im Sauerstoffstrom verbrannt, haben geliefert 0,7226 CO₂, entsprechend 0,19707 C, und 0,1640 H₂O, entsprechend 0,1822 H.

Die chemische Formel



verlangt

gefunden

C₁₄

60,43

60,74

H₁₄

5,03

5,61.

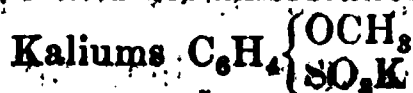
Methyloxysulfobenzid ist unlöslich in Wasser, caustischen und kohlensauren Alkalien, schwer löslich in kaltem, leicht in siedendem Alkohol. Aus heifsem Alkohol krystallisirt es in ausgezeichneten quadratischen dünnen Blättchen, beim freiwilligen Verdunsten der alkoholischen Lösung oft in centimeterlangen, flachen, prismatischen Krystallen. Bei 130° C.

schmilzt und in höherer Temperatur sublimirt es in glänzenden Blättchen. Wie man aus der Formel ersieht, ist Methyloxysulfobenzid isomer mit dem von Cahours dargestellten Sulfanisolid und es fragt sich, ob vielleicht auch identisch. Die bisher angegebenen Eigenschaften stimmen vollkommen mit den vom Sulfanisolid bekannten überein (Schmelzpunkt des Sulfanisolid ist nirgends zu finden) und es ist nur noch zu untersuchen, wie sich die Verbindung zu Schwefelsäure verhält.

Zum Versuch wurden genommen 10 Grm. Methyloxysulfobenzid und 25 Grm. englische Schwefelsäure und im Oelbad etwa 1 Stunde auf 160 bis 180° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser verdünnt, mit BaCO₃ neutralisirt und abgedampft und aus einem Theil des Barytsalzes das Kalisalz dargestellt. Letzteres lieferte nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bei der Analyse folgende Zahlen:

0,3346 Grm. Substanz (ohne Krystallwasser) ergaben mit Schwefelsäure behandelt 0,130 K₂SO₄, entsprechend 0,05835 K.

Die Formel des anisolsulfosauren

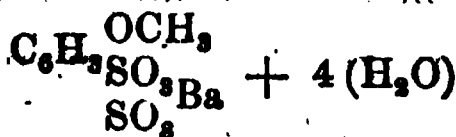


	verlangt	gefunden
Kalium	17,29	17,48.

Der andere Theil des Barytsalzes wurde noch einmal in Wasser gelöst und über Nacht stehen gelassen. Es bildete sich eine Krystaldecke und an derselben hingen einige grofse (bis 5 MM. lange, breite und hohe), farblose, durchsichtige, klinorhombische, dem Feldspath ähnliche Krystalle. Dieselben wurden sorgfältig gesammelt, zwischen Fließpapier abgepresst, bei 70° getrocknet und der Analyse unterworfen.

0,224 Grm. Substanz, im Luftbad bis 180° erwärmt haben abgegeben 0,035 Wasser und mit Schwefelsäure behandelt, 0,110 BaSO₄ geliefert, entsprechend 0,06467 Baryum.

Die Formel



	verlangt	gefunden
Ba	28,84	28,87
4 H ₂ O	15,15	15,18.

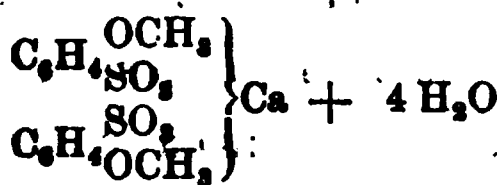
Aus dem Mitgetheilten geht somit hervor, daß durch Einwirkung von englischer Schwefelsäure auf Methyloxysulfobenzid bei 160 bis 180° sich Anisolmono- und Disulfosäure bildet, und daß somit Sulfanisolid und Methyloxysulfobenzid als identisch zu betrachten sind.

Endlich wurde noch das anisolmonosulfosaure Calcium, das bis dahin noch nicht beschrieben, dargestellt.

Das lufttrockene Salz ergab bei der Analyse folgende Zahlen :

0,134 Grm. Substanz im Luftbad bis 150° erhitzt haben abgegeben
0,020 Wasser und mit Schwefelsäure geliefert 0,0874 CaSO₄
entsprechend 0,011 Calcium.

Die Formel



	verlangt	gefunden
Ca	8,23	8,20
4 H ₂ O	14,81	14,92.

Das anisolsulfosaure Calcium krystallisirt mit 4 Moleculen Krystallwasser in langen weissen glänzenden Krystallnadeln, verliert aber das Krystallwasser schon weit unter 100° und zerfällt im Vacuum über Schwefelsäure in ein weisses amorphes Pulver.

6. Dibrommethyloxysulfobenzid,



Diese Verbindung bildet sich einfach beim directen Uebergießen von trockenem Methyloxysulfobenzid mit einer abgemessenen Menge Brom.

Nachdem die Gasentwicklung, die anfangs ziemlich lebhaft ist, aufgehört hat, wird der zuerst ölförmige Körper mit Wasser, dem man etwas Natronlauge zusetzen kann, ausgewaschen und nachher ein bis zweimal aus Alkohol umkrystallisirt.

Die Analyse hat ergeben:

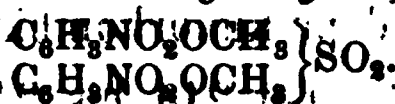
0,406 Grm. Substanz mit chromsaurem Blei im Sauerstoffstrom verbrannt haben geliefert 0,579 CO_2 , entsprechend 0,1579 C, und 0,1155 H_2O , entsprechend 0,0128 H.

Die Formel $\left. \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_3\text{BrOCH}_3 \\ \text{C}_6\text{H}_3\text{BrOCH}_3 \end{array} \right\} \text{SO}_2$

	verlangt	gefunden
C_{14}	38,53	38,89
H_{12}	2,75	3,15

Bibrommethyloxysulfobenzid ist unlöslich in Wasser und Alkalien, schwer löslich in kaltem, hingegen leicht in siedendem Alkohol, woraus es in blendend weissen Krystallblättchen erhalten wird. Schmilzt bei 166° . Es gelingt nicht, auch bei einem grossen Ueberschuss von Brom, eine Tetrabromverbindung zu erhalten.

7. Dinitromethyloxysulfobenzid,



Die Nitrirung von Methyloxysulfobenzid ist ausserordentlich leicht ausführbar. Uebergiesst man in einer Porcellanschale die trockene Verbindung mit rother rauchender Salpetersäure, so löst sich dieselbe sofort auf und bei gelindem Erwärmen ist die Reaction in wenigen Minuten vollendet und auf Zusatz von Wasser scheidet sich das Nitroproduct krystallinisch aus. Zur Entfernung der Salpetersäure wird auf einem Filter mit Wasser ausgewaschen und der trockene Rückstand in einem grossen Quantum siedendem Eisessig gelöst. Beim Erkalten scheidet es sich in feinen mikroskopischen Prismen aus.

Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:

I. 0,3926 Grm. Substanz, mit chromsaurem Blei und vorgelegtem Kupfer im Sauerstoffstrom verbrannt, haben ergeben 0,6614 CO_2 , entsprechend 0,18038 C, und 0,124 H_2O , entsprechend 0,013777 H.

II. 0,4316 Grm. Substanz, mit concentrirter Salpetersäure in zugeschmolzenem Glasrohr erhitzt, haben ergeben 0,266 BaSO_4 , entsprechend 0,03653 S.

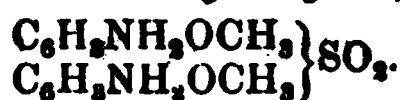
III. 0,3966 Grm. Substanz, mit chremsaurem Blei und vorgelegtem Kupfer im Kohlensäurestrom erhitzt, haben ergeben 27,2 CC. Stickstoff bei 11° C. und 717,5 MM. Barometerstand.

Die Formel $\left. \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_3\text{NO}_2\text{OCH}_3 \\ \text{C}_6\text{H}_3\text{NO}_2\text{OCH}_3 \end{array} \right\} \text{SO}_2$

			gefunden		
		verlangt	I.	II.	III.
C ₁₄	168	45,65	45,94	—	—
H ₁₂	12	3,27	3,50	—	—
N ₂	28	7,60	—	7,70	—
O ₈	128	—	—	—	—
S	32	8,69	—	—	8,46
	<u>368.</u>				

Nitromethyloxysulfobenzid ist unlöslich in Wasser, kaltem Alkohol, Aether, Benzol, spurweise löslich in siedendem Alkohol und schwer löslich in siedendem Eisessig. Aus den beiden letztgenannten Stoffen erhält man es in feinen mikroskopischen Prismen, die dem klinorhombischen System anzugehören scheinen. Schmilzt bei 214 bis 215°.

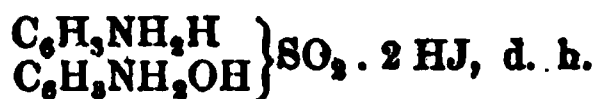
8. Diamidomethyloxysulfobenzid,



Es schien mir aus theoretischen Gründen von großem Interesse, zu erfahren, wie sich Dinitromethyloxysulfobenzid zu Reductionsmitteln verhält. Glutz hat nämlich Nitrooxysulfobenzid



mit Jodphosphor behandelt und will dabei eine Verbindung von der Zusammensetzung



jodwasserstoffsäures Amidomonooxysulfobenzid erhalten haben, und zieht daraus den Schluss, daß wahrscheinlich die Nitrierung nur in einem Phenyl erfolgt sei und die beiden Hydroxyle verschiedenen Werth besitzen. Ohne mich über die Gründe, die mich veranlassen, an der Existenz jener Verbin-

zung zu zweifeln, jetzt schon auszusprechen (ich werde am Schlusse darauf zurückkommen), führe ich einstweilen nur an, daß ich bei der Amidirung von Dinitromethyloxysulfobenzol andere Resultate erhalten habe.

Als Reduktionsmittel benutzte ich ebenfalls Jodphosphor. Es wurden 60 Grm. Jod in wenig Schwefelkohlenstoff gelöst, allmählig 8 Grm. Phosphor in kleinen Stücken eingetragen und der Schwefelkohlenstoff auf dem Wasserbade rasch verdampft und die letzten Reste mit einem trockenen Luftstrom verjagt. Vier Gramm der zu reducirenden Substanz wurden in trockenem Zustande auf den Jodphosphor geschüttet und sofort mit etwa 30 bis 50 CC. siedendem Wasser übergossen. Es begann augenblicklich eine lebhafte Gasentwicklung, Ströme von Jodwasserstoffsäure entwichen, die Masse verflüssigte sich und in wenigen Minuten war die Reaction vorbei. Der Inhalt wurde nachher in eine Porcellanschale gegossen und im Laufe eines Tages schied sich eine Menge großer prismatischer Krystalle aus. Dieselben wurden auf einem Platintrichter gesammelt, dreimal in Wasser umkrystallisirt und der Analyse unterworfen.

- I. 0,2478 Grm. Substanz, mit chromsaurem Blei und vorgelegtem Kupfer im Sauerstoffstrom verbrannt, haben ergeben 0,2646 CO_2 , entsprechend 0,07216 C, und 0,0724 H_2O , entsprechend 0,0080 H.
- II. 0,1761 Grm. Substanz, mit chromsaurem Blei und vorgelegtem Kupfer im Sauerstoffstrom verbrannt, ergaben 0,1916 CO_2 , entsprechend 0,05225 C; 0,070 H_2O , entsprechend 0,0077 H.
- III. 0,1378 Grm. Substanz, direct mit Silbernitrat gefällt, haben ergeben 0,1149 AgJ, entsprechend 0,06211 J.

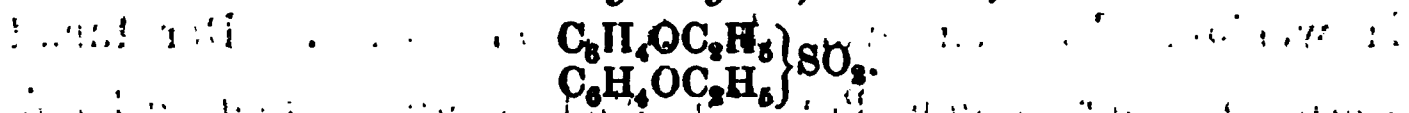
Die Formel $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2\text{OCH}_3\text{SO}_2 \cdot 2\text{HJ}$

			gefunden		
		verlangt	I.	II.	III.
C_{14}	168	29,78	29,12	29,72	—
H_{16}	18	3,19	3,24	3,97	—
N_2	28	—	—	—	—
O_4	64	45,03	—	—	—
J_2	254	—	—	—	45,07
S	32	—	—	—	—
	564				

Die Verbindung ist somit jodwasserstoffsaurer Diamidomethyloxysulfobenzid, und wie man ersieht, ist der Sauerstoff des Hydroxyls nicht angegriffen worden. Dieselbe ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und krystallisiert daraus in langen weissen Nadeln, die sich an der Luft allmählig etwas gelb färben. Auf Zusatz von Ammoniak scheidet sich die Basis in feinen Krystallnadeln aus, die sich an der Luft nur schwach bräunen.

Die nun nachfolgenden Aethyl- und Amylderivate werden im Allgemeinen nach der gleichen Methode dargestellt, wie die soeben besprochenen Methylverbindungen, und was von diesen gesagt wurde, gilt auch von jenen.

9. Aethyloxysulfobenzid,



Aethyloxysulfobenzid ist unlöslich in Wasser und alkalischen Lösungen, fast unlöslich in kaltem Alkohol, hingegen leicht löslich in Aether und siedendem Alkohol. Aus letzterem scheidet es sich beim Erkalten in weissen glänzenden quadratischen Krystallblättchen ab. Auf 159° erhitzt schmilzt es, aber sublimirt nicht und erstarrt beim Erkalten zu einer weissen Krystallmasse.

Die Analyse hat folgende Zahlen ergeben:

I. 0,245 Grm. Substanz, mit Kupferoxyd und vorgelegtem chromsaurem Blei im Sauerstoffstrom verbrannt, ergaben 0,564 CO₂, entsprechend 0,1688 C, und 0,1405 H₂O, entsprechend 0,01561 H.

II. 0,4435 Grm. Substanz, mit Salpetersäure und Kaliumbichromat im zugeschmolzenen Glasrohr erhitzt, ergaben 0,841 BaSO₄, entsprechend 0,0468 S.

Die Formel $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5 \end{matrix} \text{SO}_2$

gefunden

verlangt

I.

II.

 C_{16} 192

62,74

62,77

 H_{16} 16

5,89

6,86

 S 32

10,45

—

10,55

 O_4 64

—

—

—

306.

10. *Bibromäthylloxysulfobenzid,*

$\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_3\text{BrOC}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_3\text{BrOC}_2\text{H}_5 \end{matrix} \text{SO}_2$

Diese Verbindung ist in ihren Eigenschaften dem Methyl-derivat außerordentlich ähnlich, ist in Wasser unlöslich und krystallisirt aus siedendem Alkohol in hübschen Krystallblättchen; schmilzt bei 183°.

Die Analyse hat folgende Zahlen ergeben:

0,3727 Grm. Substanz, mit chromsaurem Blei im Sauerstoffstrom verbrannt, haben ergeben 0,5715 CO_2 , entsprechend 0,15586 C, und 0,1285 H_2O , entsprechend 0,0142 H.

Die Formel $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_3\text{BrOC}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_3\text{BrOC}_2\text{H}_5 \end{matrix} \text{SO}_2$

verlangt

gefunden

 C_{16} 192

41,37

41,81

 H_{16} 16

3,44

3,81

 Br_2 160

—

—

 O_4 64

—

—

 S 32

—

—

464.

11. *Dinitroäthylloxysulfobenzid,*

$\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_3\text{NO}_2\text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_3\text{NO}_2\text{OC}_2\text{H}_5 \end{matrix} \text{SO}_2$

Äthylloxysulfobenzid löst sich wie die Methylverbindung in rother rauchender Salpetersäure auf und bildet bei schwachem Erwärmen eine Nitroverbindung, die sich beim Erkalten und auf Zusatz von Wasser krystallinisch ausscheidet. Zur Re-

nigung löst man sie 1 bis 2 mal in gewöhnlichem siedendem Alkohol auf. Bei der Analyse wurden folgende Zahlen gefunden :

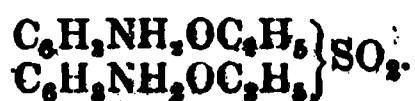
- I. 0,3022 Grm. Substanz mit chromsaurem Blei und vorgelegtem Kupfer im Sauerstoffstrom verbrannt haben ergeben 0,5324 CO_2 , entsprechend 0,1452 C, und 0,1190 H_2O , entsprechend 0,013 H.
- II. 0,1679 Grm. Substanz mit chromsaurem Blei und vorgelegtem Kupfer im Kohlensäurestrom verbrannt haben ergeben bei 12° und 712,9 MM. Barometerstand Stickstoff 11,2 CC., entsprechend 0,012438 Grm.

Die Formel $\left. \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_3\text{NO}_2\text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_3\text{NO}_2\text{OC}_2\text{H}_5 \end{array} \right\} \text{SO}_2$

			gefunden	
		verlangt	I.	II.
C_{16}	192	48,48	48,04	—
H_{16}	16	4,04	4,30	—
N_2	28	7,07	—	7,40
O_8	128	—	—	—
S	32	—	—	—
	<u>396.</u>			

Dinitroäthyloxysulfobenzid schmilzt bei 192°, ist unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol, hingegen leicht löslich in Aether und siedendem Alkohol. Bei mässiger Concentration erhält man es aus Alkohol in grossen glänzenden Krystallblättchen, bei übersättigter Lösung in verfilzten feinen Nadeln. Diese wie auch die anderen hier beschriebenen Nitroverbindungen zeigen alle einen schwachen Stich in's Grünliche.

12. Diamidoäthyloxysulfobenzid,



Dinitroäthyloxysulfobenzid läßt sich eben so leicht wie Dinitromethyloxysulfobenzid reduciren. Als Reductionsmittel benutzte ich ebenfalls Jodphosphor. Es wurden nämlich 68 Grm. der letzten Substanz mit 4 Grm. der zu reducirenden

Verbindung überschüttet und das Ganze mit wenig siedendem Wasser versetzt. Ströme von Jodwasserstoffsäure entweichen, die Masse verflüssigt sich und in 5 Minuten ist die Reaction vollendet. Beim Erkalten erstarrt das Ganze zu einer nur schwach röthlich gefärbten Krystallmasse. Die Krystalle wurden auf dem Trichter der Bunsen'schen Wasserluftpumpe getrocknet, dreimal in Wasser umkrystallisirt, über Schwefelsäure getrocknet und analysirt.

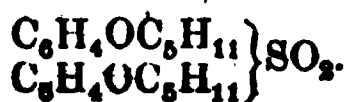
0,2526 Grm. Substanz wurden direct mit Silbernitrat gefällt und dabei erhalten 0,1999 AgJ, entsprechend 0,10806 J.

Die Formel $\left. \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2\text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2\text{OC}_2\text{H}_5 \end{matrix} \right\} \text{SO}_2 \cdot 2\text{HJ}$

	verlangt	gefunden
J,	42,87	42,77.

Die Verbindung ist somit jodwasserstoffsäures Diamidoäthylloxysulfobenzid. Sie ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, krystallisirt in feinen, schwach gelblich gefärbten Nadeln, und beim Behandeln einer wässerigen Lösung mit Ammoniak fällt die Basis krystallinisch aus. Wie man aus der Formel ersieht, ist auch hier das Hydroxyl nicht reducirt worden. Beide Diamidoderivate konnten leider aus Mangel an Material nicht weiter untersucht werden.

13. Amyloxysulfobenzid (Sulphenamylolid),



Bei der Darstellung dieser Verbindung kann man im Allgemeinen in gleicher Weise verfahren, wie bei der entsprechenden Methyl- oder Aethylverbindung, hingegen muß man die Vorsicht anwenden, den Siedepunkt der Mischung möglichst hoch zu treiben, was dadurch geschehen kann, daß man einen Ueberschuß von Kalihydrat und Jodamyl und möglichst wenig Aethylalkohol nimmt. Wird diese Vorschrift nicht berücksichtigt, so findet eine Umsetzung nicht statt. Das zum Versuch angewendete Jodamyl wurde aus Fuselöl

dargestellt und hatte einen Siedepunkt von 147°. Zur Reinigung verfährt man wie früher. Bei der Analyse wurden gefunden:

I. 0,298 Grm. Substanz mit chromsaurem Blei im Sauerstoffstrom verbrannt haben ergeben 0,742 CO₂, entsprechend 0,2023 C, und 0,226 H₂O, entsprechend 0,025 H.

II. 0,555 Grm. Substanz mit concentrirter Salpetersäure im Glasrohr erhitzt, haben ergeben 0,328 BaSO₄, entsprechend 0,045047 S.

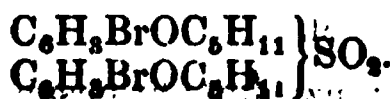
Die Formel $\left. \begin{matrix} C_6H_5OC_5H_{11} \\ C_6H_5OC_5H_{11} \end{matrix} \right\} SO_2$

		verlangt	gefunden
C ₂₂	264	67,69	67,90
H ₃₀	80	7,69	8,38
O ₄	64	—	—
S	32	8,20	8,11
	<hr/> 890		

Amyloxysulfobenzid ist wie die frühern Verbindungen unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol, hingegen leicht löslich in siedendem Alkohol und wird daraus in prachtvollen blendend weissen Blättchen erhalten. Merkwürdigerweise hat die Verbindung einen sehr niedern Schmelzpunkt, nämlich bei 98°, also unter der Siedetemperatur des Wassers. Eigenthümlich und im Gegensatz zu Methyloxysulfobenzid ist auch ihr Verhalten zu Schwefelsäure. Uebergießt man nämlich Amyloxysulfobenzid mit englischer Schwefelsäure, so lösen sich anfangs die Krystalle auf, aber bei einigem Erwärmen scheidet sich auf der Oberfläche ein ölförmiger Körper ab, der auch bei stärkerem Erhitzen nicht wieder verschwindet. Verdünnt man mit Wasser, so erfolgt eine momentane Trübung, die aber sofort wieder verschwindet, und neutralisirt man dann mit kohlensaurem Baryt oder Blei und dampft die filtrirte Lösung ab, so bleibt eine amorphe Masse zurück und es zeigt sich keine Spur von Krystallisation.

Der Versuch, die phenamyloxysulfosauren Salze, die bis dahin noch nicht beschrieben sind, auf dem Wege zu erhalten, ist also gescheitert, hingegen müssen jedenfalls die Versuche noch einmal wiederholt werden.

14. Bibromamyloxysulfobenzid,



Zu freiem Brom verhält sich Amyloxysulfobenzid ganz gleich wie die früheren Verbindungen; auch hier will es nicht gelingen, einen vierfach gebromten Körper zu erhalten.

Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:

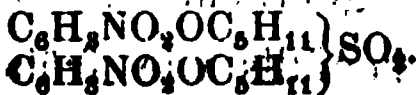
- I. 0,929 Grm. Substanz mit chromsaurem Blei im Sauerstoffstrom verbrannt haben ergeben 0,581 CO₂, entsprechend 0,1584 C, und 0,1501 H₂O, entsprechend 0,0166 H.
- II. 0,2782 Grm. Substanz mit concentrirter Salpetersäure und festem Silbernitrat erhitzt haben ergeben 0,191 AgBr, entsprechend 0,0813 Br.

Die Formel $\left. \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_4\text{BrOC}_6\text{H}_{11} \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{BrOC}_6\text{H}_{11} \end{array} \right\} \text{SO}_2$

			gefunden	
		verlangt	I.	II.
C ₂₂	264	48,17	48,16	—
H ₂₈	28	5,109	5,07	—
Br ₂	160	29,197	—	29,22
O ₄	64	—	—	—
S	32	—	—	—
	548.			

Bibromamyloxysulfobenzid ist unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol, krystallisirt aus siedendem Alkohol in blendend weissen Blättchen und hat ebenfalls einen sehr niedern Schmelzpunkt, nämlich bei 100°, erstarrt aber erst weit unter der Siedetemperatur des Wassers wieder.

15. Dinitroamyloxysulfobenzid,



Auch zu rother rauchender Salpetersäure verhält sich Amyloxysulfobenzid ähnlich wie die früheren Verbindungen, nur muß man die Salpetersäure in ihrer Wirkung durch Erwärmen etwas unterstützen.

Bei der Analyse wurden folgende Zahlen gefunden :

- I. 0,3374 Grm. Substanz mit chromsaurem Blei und vorgelegtem Kupfer im Sauerstoffstrom verbrannt haben geliefert 0,6808 CO_2 , entsprechend 0,1856 C, und 0,1846 H_2O , entsprechend 0,0205 H.
- II. 0,545 Grm. Substanz mit concentrirter Salpetersäure nach Carius erhitzt haben ergeben 0,2508 BaSO_4 , entsprechend 0,03444 Schwefel.
- III. 0,214 Grm. Substanz mit chromsaurem Blei und vorgelegtem Kupfer im Kohlensäurestrom verbrannt haben ergeben bei 12°C . und 712,9 MM. Barometerstand 11,5 CC., entsprechend 0,01278 Stickstoff.

Die Formel $\left. \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_3\text{NO}_2\text{OC}_5\text{H}_{11} \\ \text{C}_6\text{H}_3\text{NO}_2\text{OC}_5\text{H}_{11} \end{array} \right\} \text{SO}_2$
gefunden

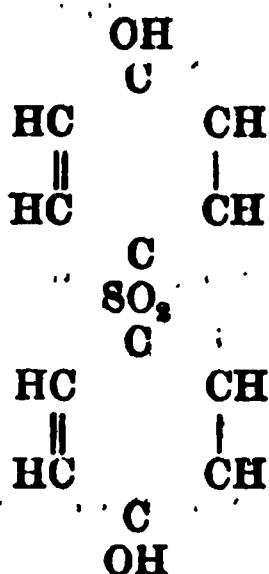
		verlangt	I	II.	III.
C_{22}	264	55,00	55,00	—	—
H_{22}	28	5,83	6,07	—	—
N_2	28	5,83	—	—	5,97
O_8	128	—	—	—	—
S	32	6,66	—	6,32	—
	<hr/> 480.				

Dinitroamyloxysulfobenzid ist unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol und ziemlich schwer löslich in siedendem Alkohol. Aus letzterem erhält man es in prachtvollen perlmutterglänzenden sechsseitigen Blättchen und Prismen, die dem rhombischen System anzugehören scheinen; auf 150 bis 151° erhitzt schmilzt es zu einer farblosen Flüssigkeit. Es liefs sich ohne Weiteres erwarten, dafs aus Dinitroamyloxysulfobenzid sich auch ein Amidoderivat erhalten liefse und zwar gerade wie früher mit Jodphosphor. Merkwürdigerweise ist das nicht der Fall.

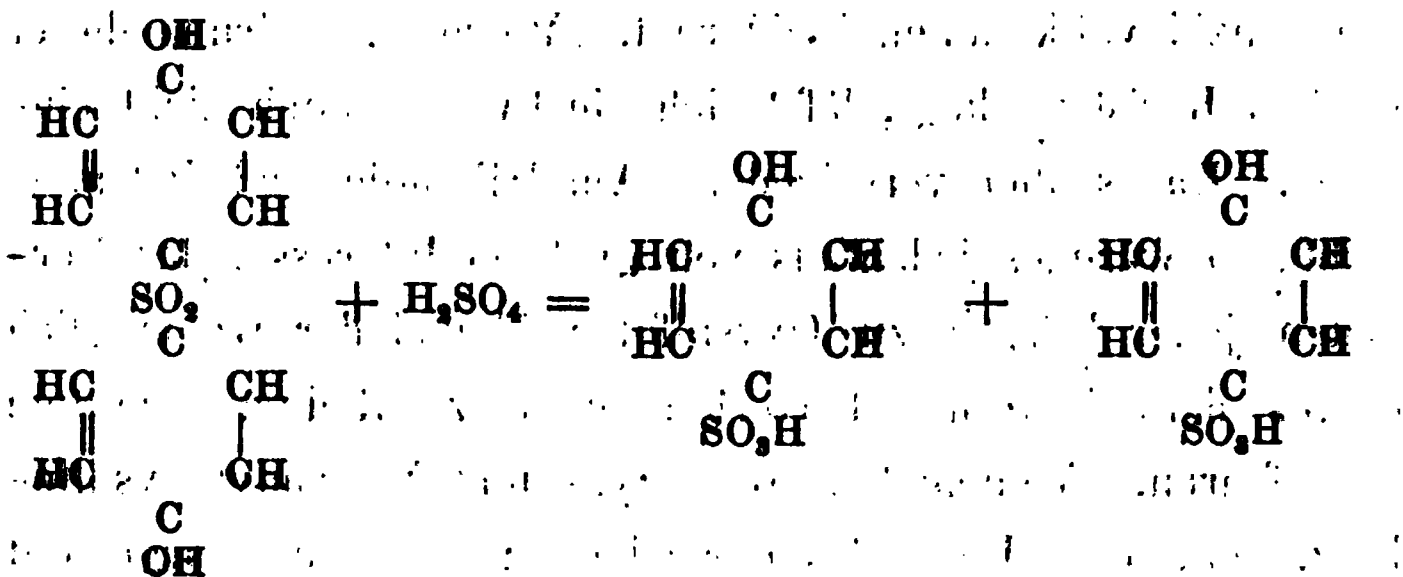
Bei einem ersten Versuch wurden zu 34 Grm. Jodphosphor 3 Grm. Substanz gebracht und mit Wasser übergossen. Es entwickelte sich ebenfalls wie früher Jodwasserstoffsäure, wenn auch wegen der etwas stärkeren Verdünnung nicht so stark wie bei der Aethyl- und Methylverbindung; allein die Nitroverbindung wurde nicht gelöst, sondern blieb mit etwas rothem Phosphor als rothes Pulver in der Flüssigkeit vertheilt.

Bei einem zweiten Versuch wurden 68 Grm. Jodphosphor und 2 Grm. Substanz genommen und mit wenig siedendem Wasser übergossen. Die Einwirkung war eine sehr energische, gewaltige Ströme von Jodwasserstoffsäure entwichen, allein die Verbindung wurde nicht gelöst, und von einer Amidoverbindung liefs sich keine Spur nachweisen. Auch Zinn- und Salzsäure gegenüber verhält sich Dinitroamyloxysulfobenzid vollkommen indifferent. Worin der Grund dieser grossen Resistenz liegt, läfst sich einstweilen noch nicht einsehen. Da es aber verschiedene Amylalkohole und Jodamyle giebt, so wäre es jedenfalls von grossem Interesse, das Verhalten jener Körper zu Oxysulfobenzid und der wo möglich daraus darstellbaren Nitroverbindungen zu Reductionsmitteln zu erfahren. Vielleicht zeigt Amyl- und Nitroamyloxysulfobenzid mit dem Jodid des normalen Amylalkohols dargestellt ein anderes günstigeres Verhalten. Später noch darüber vorzunehmende Versuche werden in der Sache entscheiden.

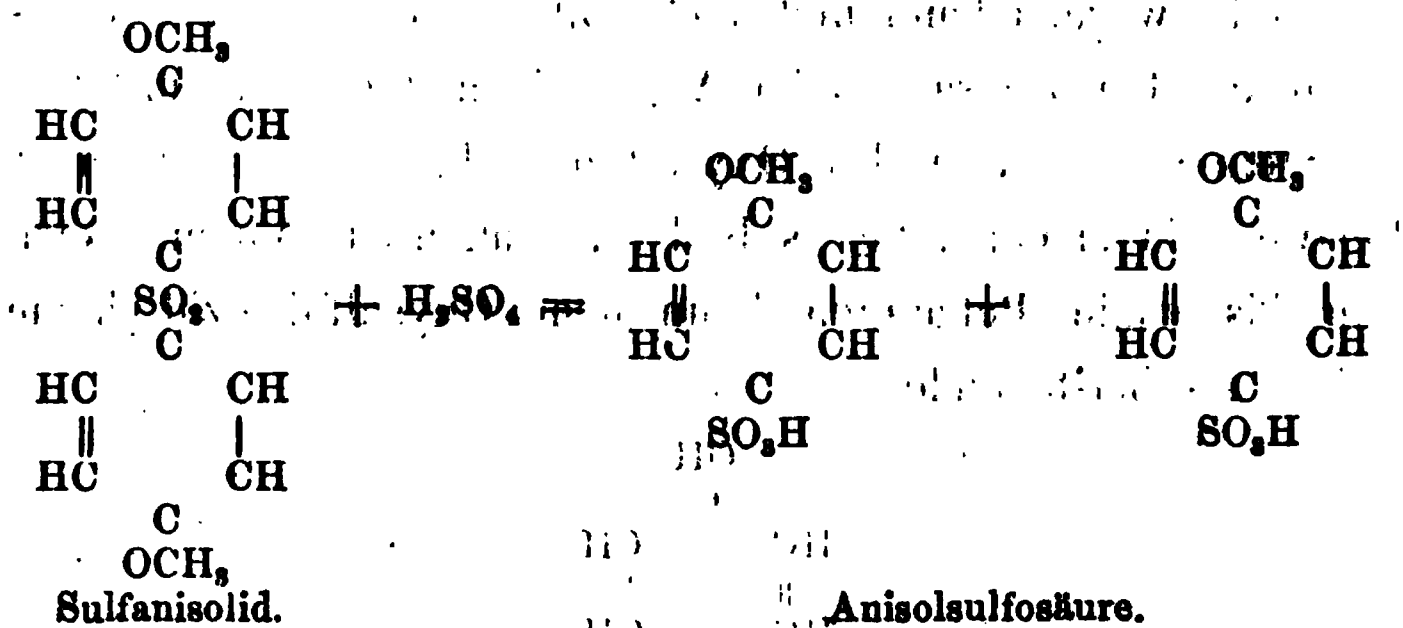
Wenn auch in der Kenntnifs der bis dahin besprochenen Verbindungen, namentlich der Amidoderivate, manche grosse Lücke offen bleibt, die erst durch spätere Untersuchungen ausgefüllt werden kann und auch soll, so reichen die bis dahin bekannten Thatsachen im Allgemeinen doch hin, um sich über die Constitution des Oxysulfobenzids und einiger seiner Derivate ein ziemlich klares Bild verschaffen zu können. Nach dem bis dahin Bekannten kann dem Oxysulfobenzid keine andere als beistehende



Formel zukommen, d. h. es sind zwei Benzolkerne direct mit dem Kohlenstoff durch das Radical SO_2 verbunden und die beiden Hydroxyle nehmen entgegengesetzte, aber gleichwerthige Stellung ein. Für diese Auffassung spricht erstens das Verhalten des Oxysulfobenzids zu Schwefelsäure, welche letztere ein Molecul der genannten Verbindung in zwei Molecul Paraphenolmonosulfosäure zerlegt nach der Gleichung



zweitens, dafs sich beide Hydroxylwasserstoffatome gleichzeitig durch Alkoholradicale ersetzen lassen und dafs die dadurch entstehenden Verbindungen, z. B. Sulfanisolid, sich durch concentrirte Schwefelsäure wieder in zwei gleichartige Theile zerlegen :



Als fernere Thatsache führe ich an, dafs ich ohne Erfolg versucht habe, die zwei Hydroxylwasserstoffatome durch das zweiwerthige Radical C_2H_4 zu ersetzen. Bromäthylen ($\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$) wurde theils allein, theils mit Kalihydrat in einer zugeschmol-

zenen Glasröhre mit Oxysulfobenzid auf 180° erhitzt, auch im offenen Kolben wie früher mit alkoholischer Kalilösung gekocht, aber eine Verbindung von der Zusammensetzung $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4\text{O} \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{O} \end{matrix} \text{C}_2\text{H}_4\text{SO}_2$ hat sich nie gebildet, was doch voraussichtlich hätte geschehen müssen, wenn den beiden Hydroxylen eine benachbarte Stellung zugekommen wäre.

Hierbei bleibt allerdings die von Glutz angegebene und durch eigene Versuche bestätigt gefundene Thatsache unerklärt, warum im Oxysulfobenzid nicht gleichzeitig beide Hydroxylwasserstoffatome durch Metall ersetzt werden können, was vielleicht aber auch gelingen wird, wenn man metallisches Natrium darauf in ätherischer Lösung einwirken läßt.

Endlich führe ich noch an, daß die von mir dargestellten Amidoderivate ebenfalls für die Gleichwerthigkeit der beiden Hydroxyle sprechen, und es will mir daher, alle Gründe zusammengenommen, scheinen, als wäre die der von Glutz dargestellten Amidoverbindung zugeschriebene Formel nicht richtig.

An der Richtigkeit der beigebrachten Zahlen läßt sich natürlich nicht im Geringsten zweifeln, allein es wäre denkbar, daß die Substanz noch nicht genügend rein war. Jedenfalls erachte ich es als geboten, jene Versuche später noch einmal zu wiederholen.

Rütti bei Bern, im December 1873.

Ueber das normale Hexylen und einige Derivate desselben;

von *Otto Hecht* und *Julius Straufs*.

(Eingelaufen den 14. Februar 1874.)

Da nach unseren heutigen Anschauungen eine gröfsere Zahl von Isomeren der Zusammensetzung C_6H_{12} möglich ist und schon ziemlich viel Hexylene verschiedenen Ursprungs dargestellt worden sind, so war es uns von Interesse, dieselben einer vergleichenden Untersuchung zu unterwerfen.

Hexylen wurde bis jetzt erhalten:

1) von Frémy durch trockene Destillation von Hydroleinsäure; Ann. chim. phys. [2] **65**, 139;

2) von Williams aus Bogheadkohle; diese Annalen **108**, 384;

3) von Pelouze und Cahours aus Petroleumhexan; Ann. chim. phys. [4] **1**, 27;

4) von Erlenmeyer und Wanklyn aus β -Hexyljodür; diese Annalen **135**, 141;

5) von Carius aus Benzol; diese Annalen **136**, 71 u. 333;

6) von Würtz aus Amylalkohol; diese Annalen **128**, 228;

7) von Würtz aus Diallyl; diese Annalen **132**, 306.

8) von Geibel und Buff aus zweifach-gechlortem Hexan; diese Annalen **145**, 110;

9) von Thorpe und Young aus Paraffin; diese Annalen **165**, 8;

10) von Le Bel aus Erdpech; Bullet. soc. chim. 1872 **18**, 147 bis 165;

11) von Tsch aikowsky aus dem Jodür des Diäthylmethylcarbinols; Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 5, 330;

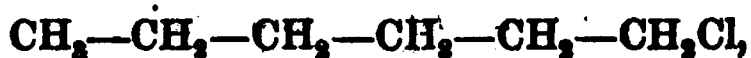
12) von Prunier aus Propylen; Compt. rend. 76, 98;

13) von Friedel und Silva aus dem tertiären, durch Reduction von Pinacolin dargestellten Hexylalkohol; Compt. rend. 76, 229;

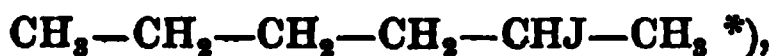
14) von Silva aus gechlortem Dipseudopropyl; Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 6, 147.

Ueber die meisten dieser Verbindungen liegen nur spärliche Angaben vor; genauer untersucht ist hauptsächlich das Hexylen von Pelouze und Cahours aus Petroleumhexan und das von Erlenmeyer und Wanklyn aus Mannit. Es schien uns daher bei dem Studium der Hexylene verschiedenen Ursprungs unsere erste Aufgabe zu sein, die bisher unerörterte Frage nach der Identität oder Verschiedenheit der beiden genannten Hexylene zur Entscheidung zu bringen.

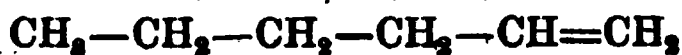
Wenn man sich erinnert, daß das von Pelouze und Cahours aus Petroleum zuerst dargestellte und neuerdings von Schorlemmer wieder untersuchte primäre Hexylchlorür die Constitution besitzt:



sowie daß dem von Erlenmeyer und Wanklyn aus Mannit (und Dulcit) dargestellten β -Hexyljodür die Constitution zukommt



so erscheint es a priori wahrscheinlich, daß jene beiden Verbindungen durch Entziehung von HCl, beziehungsweise HJ das normale Hexylen von der Formel



geben. Mit dieser Voraussetzung stehen nicht im Widerspruch die Angaben, welche von verschiedenen Forschern über die

*) Vgl. Hocht, diese Annalen 185, 146.

physikalischen Eigenschaften der beiden Hexylene gemacht wurden. Wir haben die vorhandenen Angaben nebst unseren eigenen Beobachtungen in nachfolgender Tabelle zusammengestellt, in welcher nicht allein die Hexylene aus Mannit und Petroleum, sondern der Vollständigkeit wegen auch die aus anderen Quellen stammenden aufgenommen wurden.

Hexylen aus:	Siedepunkt.	Spec. Gew.	Beobachter.
Hexylchlorür aus Petroleum	68 bis 70°	0,709 bei 12°	Pelouze u. Cahours.
Hexylchlorür aus Petroleum	66 bis 69°	—	Würtz.
Hexylchlorür aus Petroleum	69 bis 70°	—	Schorlemmer.
β -Hexyljodür	68 bis 70°	—	Erlenmeyer u. Wanklyn.
"	—	0,6986 bei 0°	Würtz.
"	65 bis 66° bei 706 MM. Barometerstand	0,6997 bei 0°	Hecht.
"	67° bei 737,9 MM. Barometerstand	—	Hecht u. Straufs.
Hexyljodür aus Benzol	68 bis 72°	—	Carius.
Dichlorhexan	68 bis 71°	0,702 bei 0°	Geibel u. Buff.
Hydroleinsäure	55°?	—	Frémy.
Bogheadkohle	71°	—	Williams.
Paraffin	65 bis 70°	—	Thorpe u. Young.
Amylalkohol	60 bis 72°	—	Würtz.
Diallyl	68 bis 70°	0,6937 bei 0°	"
Erdpech	60 bis 70°	—	Le Bel.
Diäthylmethylecarbinol	68 bis 72°	—	Tschaikowsky.
Propylen	70 bis 80°	—	Prunier.
tertiärem Hexylalkohol aus Pinacolin	70°	—	Friedel u. Silva.
Monochlordipseudo-propyl	—	—	Silva.

Die Hexylene von Tsch aikowsky, Prunier, Friedel und Silva, sowie das Hexylen von Würtz aus Amylalkohol enthalten ihrer Herkunft zufolge sicher nicht die normale Kohlenstoffkette und sind daher nicht identisch mit den oben erwähnten.

Das Hexylen von Le Bel besteht nach dessen Angabe aus zwei Isomeren, über deren Constitution sich zur Zeit noch

kein Urtheil bilden läßt. Vergleicht man die physikalischen Eigenschaften der übrigen Hexylene mit denen der beiden an die Spitze gestellten, so ergibt sich, daß die physikalischen Eigenschaften überhaupt kaum hinreichen, um über Isomerie oder Identität derselben zu entscheiden. Wir hielten es daher für nothwendig, einige Derivate des Hexylens genauer zu studiren und haben zunächst das Bromür des Hexylens aus Mannit untersucht.

Darstellung und Analyse desselben sind weiter unten angegeben; die von uns gefundenen Eigenschaften dieses Körpers sind zur Vergleichung mit den Angaben früherer Darsteller in nachfolgender Tabelle zusammengestellt:

Hexylenbromür aus :	Siedepunkt.	Spec Gew.	Beobachter.
Petroleum-Hexylen	192-198° unter einiger Zer- setzung	1,582 bei 19°	Pelouze u. Cahours.
Hexylen aus Mannit	195-197° bei 739,5 MM. Ba- rometerstand unter geringer Zersetzung	1,6058 bei 0° 1,5809 bei 19° bezogen auf Wasser von 0°	Hecht u. Strauß.
Paraffin-Hexylen	circa 195° unter Zer- setzung	1,5967 bei 20° bezogen auf Wasser von gleich. Temp.	Thorpe u. Young.
Hexylen aus Amyl- alkohol	190-200° unter Zers.	—	Würtz.

Ein Hexylen von so unbestimmtem Siedepunkt (60 bis 72°), wie das von Würtz aus Amylalkohol gewonnene, mußte auch ein zwischen weiten Grenzen siedendes Bromür geben. Das Hexylenbromür aus Paraffin wird von Thorpe und Young *) selbst für identisch mit dem aus Petroleum gehalten. Siedepunkt und specifisches Gewicht des Bromürs

*) Diese Annalen 165, 8 u. f.

aus Mannit stimmen mit denen des Bromürs aus Petroleum so genau überein., wie es nur bei der nämlichen Verbindung, welche aus verschiedenem Material dargestellt wurde, zu erwarten ist.

Um noch weitere Vergleichungspunkte zu gewinnen, wurde durch Behandlung des (Mannit-) Hexylenbromürs mit alkoholischem Kali Monobromhexylen dargestellt. Die physikalischen Eigenschaften desselben, worüber die experimentalen Nachweise weiter unten folgen, sind in nachfolgender Tabelle mit bereits vorhandenen Angaben zusammengestellt:

Monobromhexylen aus:	Farbe.	Siedep.	Spec. Gew.	Beobachter.
Petroleum	bernsteingelb	135-140°	—	Caventou.
"	—	138°	1,17 bei 15°	Reboul u. Truchot.
Mannit	anfangs farblos, sich bald bernsteingelb färbend	138-141° bei 738,5 MM. Barometerst.	1,2205 bei 0° 1,2025 bei 15°	Hecht u. Straufs.

Abgesehen von der allerdings auffallenden Verschiedenheit in Bezug auf das specifische Gewicht stimmen die physikalischen Eigenschaften des Monobromhexylens aus Mannit mit denen der entsprechenden Verbindung aus Petroleum überein. Bei der sonstigen Uebereinstimmung kann man um so eher von der Abweichung in Bezug auf das specifische Gewicht absehen, als eine Verunreinigung durch Kohlenwasserstoff schwer zu vermeiden ist, da sich bei der Darstellung des Monobromhexylens durch Verseifung des Hexylenbromürs stets eine beträchtliche Menge Hexylen (Hexoylen?) bildet, das nur durch mehrmalige fractionirte Destillation von dem Monobromhexylen zu trennen ist. Ausserdem dürfte ein specifisches Gewicht, welches mit nur zwei Decimalstellen angegeben ist, keinen Anspruch auf sehr grosse Genauigkeit machen.

Wir glauben daher aus unseren Beobachtungen den Schluss ziehen zu dürfen, *dass die Hexylene aus Mannit und Petro-*

leumhexylchlorür, sowie ihre parallelen Derivate nicht isomer, sondern identisch sind. Dasselbe dürfte für das von Geibel und Buff auf einem andern Wege ebenfalls aus Petroleumhexan dargestellte Hexylen anzunehmen sein. Auch für das Hexylen aus Diallyl, das beiläufig bemerkt wahrscheinlich aus Pseudohexyljodür entstanden ist, sowie für die aus Benzol, Paraffin (und Bogheadkohle?) gewonnenen Verbindungen von der Formel C_6H_{12} halten wir nach den vorliegenden Angaben die Identität mit dem normalen Hexylen für sehr wahrscheinlich.

Wir lassen nun die Beschreibung unserer Versuche folgen.

Hexylenbromür, $C_6H_{12}Br_2$.

Zur Darstellung des Hexylenbromürs wurde reines Hexylen, welches nach Erlenmeyer und Wanklyn aus secundärem Hexyljodür dargestellt war, benutzt. Es siedete unter 737,9 MM. Druck bei 67° . Brom vereinigt sich mit Hexylen, wie schon Erlenmeyer und Wanklyn angegeben, unter heftigem Zischen zu einer farblosen, schweren, in Wasser untersinkenden Flüssigkeit von der Zusammensetzung $C_6H_{12}Br_2$. Vorversuche hatten ergeben, daß diese Reaction, selbst wenn man das Hexylen mit Eis umgiebt und das Brom tropfenweise zufließen läßt, so heftig verläuft, daß eine beträchtliche Erwärmung stattfindet, wobei sich reichliche Mengen von Bromwasserstoff entwickeln. Es wurde daher die schon von Thorpe und Young in Anwendung gebrachte Methode befolgt, das Hexylen durch eine Mischung von Eis und Kochsalz abzukühlen. Zu dem Zwecke brachten wir das Hexylen in einen Becherkolben, welcher in einem Wasserbade mit der Kältemischung umgeben wurde. Das Wasserbad war mit einer seitlichen Ansatzröhre versehen, womit eine kleine Heberöhre

verbunden wurde, durch welche die entstandene Kochsalzlösung von Zeit zu Zeit abfloß, während Eis und Kochsalz von oben nachgefüllt wurden. Auf diese Weise war es möglich, die Temperatur der Kältemischung während der ganzen, mehrere Stunden dauernden Operation auf circa -17° zu erhalten. Die berechnete Menge Brom wurde mittelst einer Kugelhahnbürette langsam und tropfenweise zugesetzt. Anfangs ließen wir die Bürette in das Hexylen eintauchen und benutzten dieselbe zugleich, um die Flüssigkeit damit umzurühren. Dabei stellte sich aber der Uebelstand heraus, daß das Brom vorzugsweise nur mit der kleinen, durch die Capillarität in der Trichterröhre aufgesaugten Menge von Hexylen in Berührung kam und sich erst nach stattgefundener Reaction mit der Hauptmenge mischte. Um dies zu vermeiden, befestigten wir später die Bürette in der Art über dem Kolben, daß sie nicht in die Flüssigkeit eintauchte, und rührten diese mit einem Thermometer um.

Wenn die Temperatur niedrig genug gehalten wird, so darf man nur ein kaum vernehmbares Zischen hören. Wenn trotz der Kältemischung und des langsamen Zutropfens von Brom die Temperatur der Flüssigkeit, wie es manchmal vorkam, über 0° stieg, wurde der Zufluß von Brom unterbrochen und gewartet, bis die Flüssigkeit wieder auf etwa -10° abgekühlt war.

Durch die angegebenen Vorsichtsmaßregeln wird die Operation außerordentlich verlangsamt, so daß beispielsweise die Bromirung von 78 Grm. Hexylen eine Zeit von 5 bis 6 Stunden in Anspruch nahm. Trotz aller Cautelen konnte indessen eine geringe, gegen das Ende der Reaction auftretende Bildung von Bromwasserstoff nicht vermieden werden. Das Ende der Reaction wird dadurch angezeigt, daß das Brom nicht mehr entfärbt wird.

Das gebildete Bromür wurde zur Entfernung von freiem Brom und Bromwasserstoff mit Kalilauge und Wasser mehrmals gewaschen, im Scheidetrichter vom Wasser getrennt und über Chlorcalcium getrocknet. Es ist eine farblose, schwere, ölige Flüssigkeit von starkem Geruch. Nur wenn das Bromür unter Beobachtung der angegebenen Vorsichtsmafsregeln in einer Kältemischung dargestellt wurde, läfst es sich destilliren, während das nur mit Eis gekühlte Hexylenbromür sich beim Destilliren zersetzt. Diese Zersetzung tritt selbst dann ein, wenn man das Bromür vorher zu seiner Reinigung mit Wasserdampf destillirt hat. Selbst das nach der angegebenen Methode dargestellte Hexenbromür erleidet bei der Destillation eine nicht ganz geringe Zersetzung, welche sich durch Bräunung der Flüssigkeit zu erkennen giebt. Jedoch gelang es uns durch mehrmalige fractionirte Destillation, bei welcher folgende Temperaturgrenzen eingehalten wurden :

160 bis 190°; 190 bis 195°; 195 bis 197°; 197 bis 200°; 200 bis 210°, und wobei jedesmal eine schwarze kohlige Masse als Rückstand verblieb, die Hauptmasse des Bromürs als eine bei 195 bis 197° unter einem Druck von 739,5 MM. siedende, schwach gelb gefärbte Flüssigkeit zu erhalten. Die Reinheit derselben wurde durch eine nach der Carius'schen Methode ausgeführte Brombestimmung bestätigt.

0,2375 Grm. Bromür gaben 0,8647 Bromsilber, woraus sich 65,84 pC. Brom berechnen, während die Formel $C_6H_{12}Br_2$ 65,57 verlangt.

Das specifische Gewicht des Hexylenbromürs von dem Siedepunkt 195 bis 197° wurde bei 0° und zur Vergleichung mit der Angabe von Cahours und Pelouze auch bei + 19° bestimmt. Die Bestimmung geschah in einem mit Marke versehenen Gläschen. Dasselbe enthielt :

	bei 0°	bei + 19°
Bromür	5,3426	5,2597
Wasser	3,3270	—

Daraus berechnet sich das specifische Gewicht bei 0° zu 1,6058 und bei + 19° zu 1,5809 (Cahours und Pelouze 1,582), beide bezogen auf Wasser von 0°.

Monobromhexylen, C₆H₁₁Br.

Schon von Caventou wurde angegeben, daß Hexylenbromür beim Behandeln mit weingeistigem Kali Monobromhexylen giebt nach der Gleichung:



Bei einer Darstellung dieses Körpers wurden auf 500 Grm. Bromür 200 Grm. Kalihydrat (berechnet 115 Grm.) und 400 Grm. Alkohol angewandt. Das Kali wurde mit dem Alkohol in einem Kolben am aufsteigenden Kühler bis zur Lösung erwärmt, dann das Hexenbromür durch einen Hahntrichter nach und nach zufließen lassen. Es schied sich sofort Bromkalium aus; jedoch war die hierbei eintretende Reaction weit weniger heftig, als bei der Verseifung des Hexyljodürs. Nachdem das Bromür vollständig zugesetzt war, wurde noch 2 bis 3 Stunden lang am aufsteigenden Kühler erwärmt, hierauf der Kühler umgekehrt und die Flüssigkeit abdestillirt. Das Destillat wurde in Wasser gegossen, wobei sich das Bromür als klare, schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit unten abschied. Dasselbe wurde gewaschen, vom Wasser getrennt und über Chlorcalcium möglichst getrocknet. Durch oft wiederholte fractionirte Destillation wurde die Flüssigkeit in 10 Fractionen von folgenden Siedepunkten zerlegt:

88 bis 125°; 125 bis 135°; 135 bis 138°; 138 bis 140°; 140 bis 141°; 141 bis 143°; 143 bis 146°; 146 bis 155°; 155 bis 160°; Rückstand über 160°.

Die Hauptfraction siedete unter einem Druck von 738,5 MM. bei 140 bis 141°; aber auch bei 138 bis 140° ging eine beträchtliche Menge Flüssigkeit über, so daß der Siedepunkt des Monobromhexylens einstweilen zwischen den Grenzen 138 bis 141° angenommen werden muß (Reboul und Truchot fanden ihn bei 138°). Die niedriger siedenden Fractionen enthalten neben wenig Bromür sehr viel Hexylen, (Hexoylen?), welches sich bei der Verseifung des Hexylenbromürs stets in erheblicher Menge bildet. Auch bei der Fractionirung des Monobromhexylens findet stets eine geringe Zersetzung statt. Das zwischen 138 und 141° siedende Monobromhexylen ist frisch dargestellt farblos, höchstens mit einem Stich in's Gelbliche, färbt sich jedoch bald bernstëingelb und bei monatelangem Stehen sogar braun. Es besitzt einen starken, penetranten, jedoch nicht unangenehmen Geruch.

Eine mit der Fraction von dem Siedepunkt 140 bis 141° nach der Carius'schen Methode ausgeführte Brombestimmung bewies die Reinheit derselben.

0,2244 Grm. Substanz gaben 0,2527 Bromsilber und 0,0036 Silber, welche 49,10 pC. Brom entsprechen, während die Formel $C_6H_{11}Br$ 49,08 pC. Brom verlangt.

Das specifische Gewicht dieser Fraction wurde bei 0° und zur Vergleichung mit der Angabe von Reboul und Truchot auch bei + 15° bestimmt. Die Bestimmung wurde in einem mit Marke versehenen Gläschen ausgeführt, welches enthielt:

	bei 0°	bei + 15°
$C_6H_{11}Br$	6,3417	6,2481
Wasser	5,1961	—

Daraus berechnet sich das specifische Gewicht zu 1,2205 bei 0° und zu 1,2025 bei + 15°, beide bezogen auf Wasser von 0°, (Reboul und Truchot 1,17). Wie aus diesen Zahlen hervorgeht, weicht das specifische Gewicht erheblich

von dem von Reboul und Truchot angegebenen ab; es dürfte jedoch hieraus eine Verschiedenheit der beiden Bromüre nicht zu folgern sein, wenn man in Betracht zieht, daß bei einer nicht ganz sorgfältigen Fractionirung ein Product erhalten wird, welches noch mit Kohlenwasserstoffen von sehr niedrigem specifischen Gewicht verunreinigt ist.



Ueber die Salze der Parabansäure;

von *N. Menschutkin.*

(Vorgetragen in der Russischen chemischen Gesellschaft am 11/23. Januar und 13/25. December 1873.)

(Eingelaufen den 17. März 1874.)

Beiläufig meiner Methode der Synthese der Uramidosäuren aus cyansaurem Kalium und den Salzen der Amidosäuren habe ich die Ansicht ausgesprochen, Parabansäure sei Uroximid, $C_2O_2(CO \cdot H_2N)N$, also ein Derivat des Oximids*). Wegen der mangelhaften Kenntniss der Säureimide konnte damals diese Ansicht nicht geprüft werden, erst jetzt, nachdem die Verwandlungen des Succinimids studirt sind**), konnte ich diese Untersuchung wieder aufnehmen. Kommen nämlich der Parabansäure die Eigenschaften eines Imids zu, so wird sie durch Ammoniak in das entsprechende Amid, Oxaluramid, übergeführt. Man erhält wirklich Oxaluramid bei dieser Reaction, doch entsteht es als Endproduct; zwischen ihm und der Parabansäure steht das parabansaure Ammoniak. Die Entdeckung des letzteren hat die Darstellung auch anderer Parabansäuresalze hervorgerufen.

Bislang trug die Parabansäure nicht einen streng richtigen Namen, denn das einzig bekannte Salz derselben ist ein Silber-

*) Diese Annalen **153**, 107. Meine Methode wird in der letzten Zeit manchmal anderen Chemikern zugeschrieben (vgl. Baumann und Hoppe-Seyler, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **7**, 85).

) Diese Annalen **153, 165.

salz; wegen der Fähigkeit verschiedener Säureamide, solche Silbersalze zu bilden, kann dieses allein die Verbindung nicht zur Säure stempeln, während die Betrachtung der Parabansäure als wirkliche Säure unvereinbar mit den jetzt über diese Verbindung herrschenden Ansichten ist und sowohl neue als auch wichtige Schlüsse über die Körper der Harnsäuregruppe zuzulassen verspricht. Die vorliegende Abhandlung soll zunächst diese Frage erläutern.

Bereitet wurde die Parabansäure, nach vielen misslungenen Versuchen, nach der Vorschrift von Liebig und Wöhler*). Man nimmt 6 Th. Salpetersäure, sp. G. 1,3, erwärmt bis auf etwa 70° und trägt in kleinen Portionen, aber so rasch als das Schäumen erlaubt, 1 Th. Harnsäure in dieselbe. Nachdem alles gelöst ist, dampft man die Salpetersäure ab, zunächst auf freiem Feuer, hernach auf dem Wasserbade. Ist die Flüssigkeit gehörig eingedampft, so gesteht sie nach einiger Zeit, bisweilen vollständig, zu einer krystallinischen Masse. Von dieser wird, unter Anwendung der Wasserluftpumpe, die Flüssigkeit abfiltrirt, die Krystalle auf einem Ziegelstein getrocknet und aus Wasser umkrystallisirt. Die rohe Säure in 1½ Th. kochendem Wasser gelöst giebt beim Erkalten schöne charakteristische breite Nadeln der Parabansäure. Die salpetersäurehaltigen Laugen geben bei weiterem Eindampfen noch etwas, meist aber mit Oxalsäure verunreinigte Säure. Die Liebig-Wöhler'sche Vorschrift giebt zwar eine nicht besonders gute Ausbeute (30 Grm. Harnsäure liefern etwa 10 Grm. Parabansäure), doch ist die erhaltene Parabansäure

*) Diese Annalen 26, 285. In fast allen Lehrbüchern ist das Hauptmoment der Darstellung nicht angeführt, nämlich die Einwirkung der Salpetersäure auf Harnsäure in der Wärme.

sofort vollkommen rein. Sie krystallisirt immer in breiten Nadeln, das Auftreten von prismatischen Krystallen habe ich niemals beobachtet *).

Des leichten Ueberganges der Parabansäure in Oxalursäure wegen müssen zur Bildung der Parabansäuresalze eigenthümliche Bedingungen eingehalten werden, wodurch die Darstellung einiger Salze in hohem Grade erschwert wird.

Parabansaures Ammoniak.

Eine Lösung von Parabansäure in wasserfreiem Alkohol wird mit einer alkoholischen Ammoniaklösung versetzt. Es bildet sich ein voluminöser krystallinischer weißer Niederschlag, welcher abfiltrirt, ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet wird. Ich konnte ihn nicht umkrystallisiren, da ich kein Auflösungsmittel fand, das nicht auf das Salz zersetzend wirkte; daraus erklären sich auch die nicht so scharfen analytischen Belege. Indessen kann kein Zweifel obwalten, daß die Formel des Salzes $C_9H_2N_2O_8 \cdot NH_3$ ist.

0,356 Grm. gaben 0,3625 CO_2 und 0,1325 H_2O .

0,249 Grm. gaben 0,548 Pt.

*) Parabansäurehydrat von Tollens und Wagner (diese Annalen **166**, 321) darzustellen, ist mir bei zweimal wiederholtem Versuch nicht geglückt, obgleich ich streng nach der Vorschrift arbeitete. Es wurde beidemal unreines Alloxan erhalten. Es wäre höchst wünschenswerth, wenn die Verfasser die Vorsichtsmaßregeln vollständiger angeben wollten; denn daß Alloxan bei der Einwirkung von Salpetersäure (spec. Gew. 1,8) in der Kälte auf Harnsäure entsteht, ist ja durch die Arbeiten von Gregory (diese Annalen **33**, 344) und Schlieper (daselbst **55**, 251) festgestellt.

	Berechnet		Gefunden
C ₂	86	27,48	27,77
H ₂	5	3,81	4,13
N ₂	42	32,06	31,15
O ₂	48	36,65	—
	181	100,00	

Das parabansaure Ammoniak stellt ein leichtes krystallinisches Pulver dar. In Alkohol ist das Salz unlöslich. Von Wasser wird es fast momentan, unter starker Erniedrigung der Temperatur, gelöst.

Bildung sowie Eigenschaften dieses Salzes sind höchst eigenthümlich. Ich konnte es nur unter oben angeführten Bedingungen erhalten. Wird Ammoniakgas über Parabansäure geleitet, so beobachtet man nur eine unbedeutende Absorption: 1,082 Grm. Parabansäure zeigten bloß 0,030 Gewichtszunahme (statt 0,161 wenn die Reaction vollständig wäre).

Das Verhalten des parabansauren Ammoniaks in der Wärme, wie es weiter unten beschrieben wird, läßt keine Hoffnung, durch Erwärmen die Reaction zu befördern. Eine Trennung des Ammoniaksalzes in Parabansäure und Ammoniak scheint schon beim Lösen des Salzes in Wasser stattzufinden; bei Einwirkung von salpetersaurem Silberoxyd auf die wässerige Lösung des Salzes bekommt man sofort das Bisilbersalz, wie aus der freien Säure, und nicht das Monosilbersalz, wie aus den anderen parabansauren Salzen; wird zur Lösung des Ammoniaksalzes die Lösung eines Kupfersalzes zugegeben, so bemerkt man sofort die blaue Cuprammoniumfärbung und erst später entsteht ein grüner Niederschlag. Auch Bleisalze fällen die Lösung des parabansauren Ammoniaks weiß. Die letzteren Salze wurden nicht weiter untersucht.

Einwirkung des Wassers, Uebergang in oxalursaures Ammoniak. — Die wässerige Lösung des parabansauren Ammoniaks wird schon bei gewöhnlicher Temperatur, rascher

beim Eindampfen, in oxalursaures Ammoniak übergeführt. Die Lösung giebt bis zum letzten Tropfen die charakteristischen Formen des letzteren. Zur Analyse wurde daraus das schön krystallisirende oxalursäure Silber dargestellt:

0,191 Grm. Silbersalz gaben 0,0865 Silber.

	Berechnet		Gefunden
$C_8H_8N_2O_4$	181	54,82	—
Ag	108	45,18	45,28
	289	100,00	

Einwirkung der Wärme. Uebergang in Oxaluramid. —

Wird parabansaures Ammoniak bei 100° im Luftbade erwärmt, so findet ein Gewichtsverlust statt, der sehr langsam zunimmt und das Ende der Reaction zu erkennen schwierig macht. Der Gewichtsverlust ist nahezu dem Gewicht des Ammoniaks entsprechend:

0,4475 Grm. bei 100° während 9 Stunden zeigten 0,052 Gewichtsverlust = 11,62 pC. Die Formel $C_8H_8N_2O_4 \cdot NH_3$ verlangt 12,98 pC.

Wenn der Versuch zu Ende ist, bleibt ein weißes Pulver zurück, welches sich durch die Untersuchung des Silbersalzes als Parabansäure erwies. Bei 100° tritt somit für das parabansaure Ammoniak eine vollständige Dissociation in Ammoniak und Parabansäure ein. Ganz anders wird das Verhalten des parabansauren Ammoniaks beim Erwärmen, wenn dem Verluste von Ammoniak vorgebeugt wird. Es tritt eine wie mißscheint höchst wichtige Reaction ein: die isomere Verwandlung in Oxaluramid.

Parabansaures Ammoniak wird während 6 bis 8 Stunden mit alkoholischem Ammoniak (wasserfreier Alkohol bei Zimmertemperatur mit Ammoniak gesättigt) im zugeschmolzenen Rohr bei 100° erhitzt. Der Versuch gelingt ebenfalls beim Erhitzen von Parabansäure mit alkoholischem Ammoniak unter den angeführten Bedingungen. Ist die Reaction zu Ende, so

wird der Röhreninhalt filtrirt und über Schwefelsäure getrocknet. Die trockene und von überschüssigem Ammoniak befreite Masse wird mit kaltem Wasser behandelt, wobei Oxaluramid ungelöst bleibt. Zur Analyse wurde das erhaltene Oxaluramid in englischer Schwefelsäure gelöst*), mit Wasser gefällt, sodann ausgewaschen und bei 100° getrocknet, wobei kein Gewichtsverlust stattgefunden hatte.

0,3775 Grm. gaben 0,384 CO₂ und 0,142 H₂O.

0,260 Grm. gaben 0,581 Platin.

	Berechnet		Gefunden
C ₈	36	27,48	27,74
H ₅	5	3,81	4,17
N ₃	42	32,06	31,63
O ₈	48	36,65	—
	131	100,00.	

Oxaluramid ist leicht von parabansaurem Ammoniak zu unterscheiden : es ist genügend, die Unlöslichkeit in Wasser (wenn nicht Ammoniak zugegen ist), die Löslichkeit in englischer Schwefelsäure, woraus es durch Wasser unverändert niedergeschlagen wird, hervorzuheben.

Einen vollständigen Uebergang des parabansauren Ammoniaks in Oxaluramid habe ich nie erzielt; gewöhnlich bekam ich 70 pC., bei einem Versuch 80 pC. Oxaluramid. Das restirende parabansaure Ammoniak wird dabei nicht verändert; da man Wasser zur Trennung des Oxaluramids angewandt hat, bekommt man beim Verdampfen das oxalursaure Ammoniak. Folgende Analyse des aus ihm dargestellten Silber-salzes beweist das Gesagte :

0,184 Grm. gaben 0,083 Silber.

*) Vgl. Strecker, diese Annalen **113**, 47; Schischkoff und Rosing daselbst **106**, 255; J. Liebig daselbst **109**, 126.

	Berechnet		Gefunden
$C_8H_8N_2O_4$	131	54,82	—
Ag	108	45,18	45,11
	239	100,00	

Die isomere Umwandlung des parabansauren Ammoniaks in Oxaluramid giebt die Erklärung für die Bildung des von Gerhardt und Laurent*) beobachteten Phenylloxaluramids aus Anilin und Parabansäure. Allen Erfahrungen entgegen war die Bildung des Anilids der Parabansäure nicht beobachtet; da die Einwirkung in der Wärme vor sich geht, wird das zunächst gebildete parabansaure Anilin in sein isomeres Phenyl-oxaluramid übergeführt. Aus diesem Versuch wird man wohl folgern können, daß auch andere primäre Ammoniake beim Einwirken auf Parabansäure, ähnlich dem Anilin und Ammoniak, im zweiten Stadium der Reaction substituirte Oxaluramide geben werden.

Parabansaures Kalium.

Für die Darstellung dieses Salzes müssen mehrere Bedingungen nothwendig eingehalten werden. Es wird eine abgewogene Menge Kalium in wasserfreiem Alkohol gelöst und die Lösung zur alkoholischen Lösung der Parabansäure zugegeben. Die Parabansäure muß im Ueberschuß sein und die Lösung nach vollendeter Reaction nicht alkalisch reagiren. Werden diese Bedingungen nicht eingehalten, so bekommt man oxalursaures Kalium, falls Wasser resp. Kalihydrat vorhanden war, oder oxalsaures Kalium, wenn das Kaliumäthylat im Ueberschuß ist.

Das parabansaure Kalium wird in Form eines leichten, weissen Niederschlags erhalten. Es mußte ohne weitere

*) Ann. chim. phys. [3] 24, 177.

Reinigung der Analyse unterworfen werden, da ich kein den Körper nicht zersetzendes Lösungsmittel fand*):

0,398 Grm. gaben 0,321 K_2SO_4 .

	Berechnet		Gefunden
$C_6H_5N_2O_3$	113	74,30	—
K	39,1	25,70	26,38
	152,1	100,00.	

Da keine besseren analytischen Belege für das Kaliumsalz möglich sind, habe ich zur Feststellung der Formel es in das Monosilbersalz übergeführt, dessen vollständige Analyse weiter unten angeführt ist und die angenommene Formel bestätigt.

Das parabansaure Kalium ist in Alkohol unlöslich. Von Wasser wird es äußerst leicht unter starker Temperaturerniedrigung gelöst. Frisch dargestellt giebt die wässrige Lösung (z. B. mit salpetersaurem Silber) Niederschläge von parabansauren Salzen. Beim Erhitzen wird das parabansaure Kalium schon bei verhältnißmäßig niedriger Temperatur zerlegt; der leicht schmelzende Rückstand enthält viel (wenn nicht ausschließlich) Cyankalium, welches leicht durch die Bildung von Berlinerblau zu demonstrieren ist.

Einwirkung von Wasser, Uebergang in oxalursaures Kalium. — Die wässrige Lösung des parabansauren Kaliums scheidet bald schöne Prismen von oxalursaurem Kalium, $C_3H_3KN_2O_4 + H_2O$, aus. Die Eigenschaften dieses Salzes sind näher in der nächstfolgenden Notiz angegeben. Dasselbe

*) In der ersten Mittheilung über parabansaures Kalium (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 6, 196, Correspondenz) hatte ich angegeben, das Salz lasse sich aus 84-grädigem Weingeist umkrystallisiren, was aus der Analyse eines so dargestellten Präparats gefolgert wurde, welches 25,08 Kalium statt 25,7 gab. Indessen habe ich mich seitdem überzeugt, daß das angewandte Lösungsmittel das Salz angreift und es je nach der Dauer des Kochens u. s. w. in verschiedener Quantität mit oxalursaurem Kalium verunreinigt, liefert.

Salz wird ferner erhalten, wenn man eine alkoholische Parabansäurelösung mit alkoholischer Kalilauge fällt: der weisse, in Alkohol unlösliche Niederschlag ist oxalursaures Kalium:

0,281 Grm. gaben 0,141 K_2SO_4 .

	Berechnet		Gefunden
$C_8H_8N_2O_8$	131	77,02	—
K	39,1	22,98	22,52
	170,1	100,00	

Parabansaures Natrium.

Das Salz wird auf dieselbe Weise wie das Kaliumsalz aus Natriumäthylat und Parabansäure erhalten. Es stellt einen weissen, in allen Punkten dem Kaliumsalz ähnlichen Niederschlag dar.

0,2445 Grm. gaben 0,1205 Na_2SO_4 .

	Berechnet		Gefunden
$C_8HN_2O_8$	113	83,09	—
Na	23	16,91	15,96
	136	100,00	

An diesem Salz habe ich die Einwirkung eines Ueberschusses des Natriumäthylats auf Parabansäure untersucht, um mich zu überzeugen, ob das zweite Wasserstoffatom der Parabansäure durch Metalle ersetzbar ist. Der Versuch wurde unter allen Vorsichtsmaassregeln ausgeführt. Der erhaltene weisse Niederschlag erwies sich den Reactionen sowie der Analyse nach als oxalsaures Natrium.

0,4305 Grm. gaben 0,454 Na_2SO_4 .

	Berechnet		Gefunden
C_2O_4	88	65,68	—
2 Na	46	34,32	34,16
	134	100,00	

Bei Einwirkung überschüssigen Natriumäthylats wird somit die Parabansäure vollkommen zersetzt.

Parabansäure Silbersalze.

Die Parabansäure giebt zwei Silbersalze : das Monosilbersalz ist theils wasserfrei, theils wasserhaltig, $C_3HAgN_2O_3 + H_2O$; das Bisilbersalz konnte ich nur wasserhaltig von der Formel $C_3Ag_2N_2O_3 + H_2O$ erhalten. Diese den früheren Angaben von Liebig und Wöhler*) sowie von Strecker**) widersprechenden Ergebnisse sind aus folgenden Versuchen gefolgert.

Bisilbersalz, $C_3Ag_2N_2O_3 + H_2O$. — Das Salz wurde auf verschiedenen Wegen dargestellt : 1) Wird eine wässrige Parabansäurelösung mit Silbernitrat gefällt, so bekommt man einen schön krystallinischen Niederschlag. Zur Analyse wurde die Substanz über Schwefelsäure getrocknet; beim Erhitzen zersetzt sie sich ohne Verpuffung.

0,473 Grm. gaben 0,296 Silber.

	Berechnet		Gefunden
$C_3N_2O_3 \cdot H_2O$	130	37,58	—
Ag_2	216	62,42	62,58
	346	100,00.	

Liebig und Wöhler halten das Salz für wasserfrei, Strecker nimmt ein halbes Molecul Wasser in dem Salze an, gemäß der Formel $2(C_3Ag_2N_2O_3) \cdot H_2O$.

Das Bisilbersalz ist in Wasser unlöslich, in Salpetersäure löslich. Dem Tageslicht ausgesetzt ist das trockene Salz vollkommen beständig. Aus einer Lösung von 10 Grm. Parabansäure werden durch 30 Grm. $AgNO_3$ (etwa 2 Molecule) im Mittel etwa 12 Grm. dieses Salzes gefällt, also etwas weniger als der Hälfte der genommenen Parabansäure entsprechend.

2) Wird die Lösung nach erfolgtem Niederschlag des Silbersalzes sammt diesem bis zum Kochen erhitzt, eventuell

*) Diese Annalen 26, 286.

**) Daselbst 119, 174.

unter Zusatz von Wasser, so wird fast alles wieder gelöst und beim Erkalten scheiden sich warzenförmige Krystalle desselben wasserhaltigen Salzes aus. Die Lösung des parabansauren Bisilbersalzes erfolgt wegen der freien, aus dem Silbernitrat stammenden Salpetersäure.

0,2135 Grm. gaben 0,1335 Silber.

	Berechnet	Gefunden
Ag	62,42	62,56.

3) Wird das krystallinische Bisilbersalz abfiltrirt, so giebt die Lösung mit Ammoniak behandelt einen gelatinösen Niederschlag des Silbersalzes, welchen Liebig und Wöhler als wasserfrei, Strecker als halbgewässert betrachten. Das Salz ist nach meinen Versuchen identisch mit dem vorigen, nämlich wieder $C_3Ag_2N_2O_9 \cdot H_2O$. Nach einigen Versuchen gab ich die Untersuchung des gelatinösen Niederschlags auf, wegen der Unmöglichkeit ihn auszuwaschen, und da ich Gelegenheit hatte, ihn ein paar Dutzend Mal zu bereiten, ebenfalls wegen der grossen Unbeständigkeit im Silbergehalte. Die Silberprocente schwankten zwischen 45 und 62; es hat sich herausgestellt, dass je nach Umständen das Bisilber- oder Monosilbersalz entsteht (letzteres wasserhaltig, fordert 45 pC. Silber). Um den Niederschlag von constanter Zusammensetzung zu bekommen, sah ich mich genöthigt, die Fällung mit Ammoniak folgendermassen abzuändern.

Nach dem Abfiltriren des krystallinischen Salzes wird die Lösung (sammt den Waschwassern) bis fast zum Sieden erhitzt (etwa auf 80 bis 90°), vom Feuer abgenommen und mit Ammoniak gefällt, indem man letzteres tropfenweise unter fleissigem Umrühren zugiebt. Es bildet sich ein schön weisser Niederschlag von parabansaurem Bisilbersalz. Im Falle die Parabansäure nicht vollkommen rein ist, erscheint der Niederschlag manchmal violett. In diesem Fall wird er leicht gereinigt, indem man ihn im Wasser suspendirt, Salpetersäure

bis zur Lösung zugiebt, vom Silber abfiltrirt und nach dem Erwärmen auf 90° wieder wie oben angegeben mit Ammoniak fällt. Wie gesagt ist die Zusammensetzung dieses Salzes die nämliche, wie die des früheren. Die Analysen gaben im Mittel :

	Berechnet	Gefunden
Ag	62,42	62,56.

Von dem Salze habe ich mehrere Silberbestimmungen zu machen Gelegenheit gehabt (sie gaben z. B. 62,50; 62,56; 62,65; 62,52; 62,58 u. s. w.) und nur bei einer einzigen Bestimmung war 62,82 Silber erhalten worden.

4) Endlich wurde das Bisilbersalz noch aus dem parabsauren Ammoniak dargestellt durch Fällen einer frisch bereiteten Lösung des letzteren mit Silbernitrat. Der gelatinöse Niederschlag wurde durch Erwärmen im Wasserbade mit der Flüssigkeit krystallinisch. Die Zusammensetzung ist die nämliche :

0,339 Grm. gaben 0,2125 Silber.

	Berechnet	Gefunden
Ag	62,42	62,68.

Nach allen diesen Analysen habe ich Grund anzunehmen, daß das Bisilbersalz der Formel $C_2Ag_2N_2O_3 + H_2O$ entspricht, welche 62,42 pC. Ag verlangt; die Liebig-Wöhler'sche Formel des wasserfreien Salzes verlangt 65,9 Silber, die Strecker'sche Formel für das halbgewässerte Salz verlangt 64,1 Silber.

Auch was das Entwässern des Salzes betrifft, sind meine Versuche verschieden von denen Strecker's. Letzterer sagt, er habe durch Trocknen des Salzes bei 145° dasselbe wasserfrei erhalten. H. A. Basanow hat schon auf den sich bei diesen Bestimmungen Strecker's eingeschlichenen Rechnungsfehler aufmerksam gemacht *) : es wurde 3,7 pC. Gewichtsverlust beobachtet, die Formel $2C_2Ag_2N_2O_3 \cdot H_2O$ verlangt

*) Journal der russischen chemischen Gesellschaft 4, 254.

2,65 pC. und nicht 3,8 pC., wie es Strecker angiebt. Einen solchen Gewichtsverlust konnte ich nicht erzielen, es hat sich aber bei diesen Versuchen das interessante Resultat ergeben, daß bei jeder Temperatur ein constanter Gewichtsverlust stattfindet, wie aus der Tabelle ersichtlich:

Bei 110°	Verlust	1,58 pC.	Silber im restirenden Salze	68,34
" 120°	"	1,83 pC.	"	68,21
" 130°	"	2,14 pC.	"	68,68
" 140°	"	2,36 pC.	"	64,14
" 145°	"	2,27 pC.	"	64,02

Bei jeder der angegebenen Temperaturen wurde das Gewicht der Substanz vollkommen constant. Ferner habe ich noch einen Versuch bei 110° ausgeführt, um zu sehen, ob bei verschiedenen Versuchen die Resultate identisch sind. Es ergab:

Bei 110° Verlust 1,66; Silber im restirenden Salze 68,43.

Die Versuche sind mit Präparaten von verschiedenen Darstellungen gemacht. Die kleinen Schwankungen rühren wohl von Versuchsfehlern her. Es ist ersichtlich, daß durch Erwärmen auf 145° aus dem wasserhaltigen Salze kein wasserfreies gebildet wird und sogar bei 145° der Verlust noch nicht $\frac{1}{2}$ Molecul Wasser entspricht. Stellt der angeführte Fall eine Dissociation vor?

Monosilbersalz, $C_8H_{12}N_2AgO_8$. — Dieses Salz habe ich sowohl aus parabansaurem Kalium, als aus der Parabansäure selbst bekommen.

1) Eine so eben dargestellte wässrige Lösung des parabansauren Kaliums wird genau durch 1 Molecul Silbernitrat gefällt. Der weiße amorphe Niederschlag wird etwas im Wasserbade erwärmt, abfiltrirt, nach dem Auswaschen in Wasser suspendirt, in Salpetersäure gelöst (nicht vollständig, siehe unten) und die erwärmte Lösung wie beim Bisilbersalze mit Ammoniak gefällt. Man bekommt einen krystallinischen

weißen Niederschlag des gewässerten Salzes, $C_3HAgN_4O_3 + H_2O$. Von diesem Präparat ist eine vollständige Analyse ausgeführt worden und unten durch A. bezeichnet.

2) Aus Parabansäure wird das Salz in folgender Weise erhalten. Eine wässrige Lösung von 2 Mol. Parabansäure wird mit einer Lösung von 3 Mol. Silbernitrat gefällt. Das zunächst sich bildende krystallinische Bisilbersalz wird abfiltrirt, und das Filtrat sammt Waschwassern unter Erwärmen auf bekannte Weise mit Ammoniak gefällt. Das so dargestellte Salz enthält gewöhnlich noch Bisilbersalz, von welchem es folgendermaßen getrennt wird. Das Salz wird in Wasser suspendirt und tropfenweise Salpetersäure zugefügt, indem man darauf achtet, etwa $\frac{1}{4}$ des Salzes ungelöst bleiben zu lassen. Das Bisilbersalz ist weit schwieriger als das Monosilbersalz in Salpetersäure löslich und bleibt im Niederschlage. Die salpetersaure Lösung wird warm mit Ammoniak gefällt. Gewöhnlich ist eine einmalige Behandlung mit Salpetersäure genügend, das Salz rein zu erhalten. Aus der Parabansäure bekommt man das Monosilbersalz theils wasserhaltig, theils wasserfrei.

Zu den Analysen wurde das wasserhaltige Salz über Schwefelsäure getrocknet:

1. 0,342 Grm. Salz (A) gaben 0,155 Silber.

2. 0,32325 Grm. Salz gaben 0,14675 Silber.

	Berechnet		Gefunden	
			1.	2.
$C_3HN_4O_3 \cdot H_2O$	181	54,82	—	—
Ag	108	45,18	45,32	45,09
	239	100,00.		

Die Bestimmung des Wassergehalts wurde direct nur im ersten Präparate (A, aus parabansaurem Kalium) ausgeführt. Die Substanz wird bei 140° leicht und schnell wasserfrei:

0,89525 Grm. Salz (A) gaben bei 140° 0,06975 H_2O .

	Berechnet		Gefunden
$C_2HAgN_2O_3$	221	92,41	—
H_2O	18	7,59	7,79
	239	100,00.	

Die verschiedenen Analysen des wasserfreien Salzes wurden mit Präparaten verschiedener Darstellungen ausgeführt.

1. 0,339 Grm. Salz (A) gaben 0,167 Silber. 0,434 Grm. Salz (A) gaben 0,051 H_2O und 0,2445 CO_2 .
2. 0,2025 Grm. gaben 0,09925 Silber.
3. 0,30225 Grm. gaben 0,149 Silber.
4. 0,353 Grm. gaben 0,174 Silber.

	Berechnet		Gefunden			
			1.	2.	3.	4.
C_2	36	16,29	15,37	—	—	—
H	1	0,45	1,30	—	—	—
Ag	108	48,87	49,26	49,01	49,29	49,29
N_2	28	12,66	—	—	—	—
O_3	48	21,73	—	—	—	—
	221	100,00.				

Das parabansaure Monosilbersalz stellt einen weissen krystallinischen, in Wasser unlöslichen, in Salpetersäure ungemein leicht löslichen Niederschlag dar. 25 Grm. des Salzes in 200 CC. Wasser vertheilt wurden mit 20 Grm. Salpetersäure vom spec. Gew. 1,35 versetzt : es lösten sich 21 Grm. des Silbersalzes. Am Licht ist das trockene Salz vollkommen beständig. Da die Zusammensetzung des gewässerten Salzes dem des oxalursäuren Silbers entspricht (die Löslichkeit in Wasser ist für diese Körper verschieden), habe ich nicht für unnöthig erachtet, direct zu beweisen, dafs dieses Salz der Parabansäurereihe angehört. Wird nämlich die salpetersaure Lösung des Monosilbersalzes mit Silbernitrat versetzt und unter Erwärmen mit Ammoniak gefällt, so bekommt man das Bisilbersalz.

0,809 Grm. dieses Salzes gaben 0,1935 Silber \approx 62,62 Ag. Die Formel des parabansauren Bisilbers verlangt 62,42.

Die jetzt über die Constitution der Parabansäure herrschenden Ansichten lassen sich in zwei Classen theilen. Die classische Untersuchung Liebig's und Wöhler's liefs, von den Zersetzungsproducten ausgehend, die Meinung zu, Parabansäure sei Oxalylharnstoff $\text{CO}(\text{C}_2\text{O}_2)\text{H}_2\text{N}_2$. Dieser Meinung huldigt die Mehrzahl der Chemiker und unlängst suchte A. B a e y e r, sich dieser Anschauung anschliessend, alle Körper der Harnsäuregruppe als substituirte Harnstoffe aufzufassen. Verschiedene Gründe bewogen mich, die Parabansäure als Uroximid $\text{C}_2\text{O}_2(\text{CO}.\text{H}_2\text{N})\text{N}$ anzunehmen. Diese Meinung ist eine Modification der ersteren. Die andere Classe von Ansichten wird am besten durch die Gerhardt'sche, jüngst von Kolbe aufgenommene Formel repräsentirt. Parabansäure ist dieser Anschauung nach Cyanoxaminsäure $\text{C}_2\text{O}_2(\text{HO})(\text{NH}.\text{CN})$ oder Oxalylcyanamid. Keine dieser Ansichten scheint mir den in dieser Abhandlung dargelegten Thatsachen zu entsprechen.

Die Bildung der parabansauren Salze ist nicht mit den Eigenschaften eines substituirten Harnstoffs oder substituirten Oximids vereinbar. Die Parabansäure ist eine wahre Säure, nicht nur dem Namen nach. Ihre Salze sind, wie die der andern, in wässerigen Lösungen des doppelten Anstausches fähig. Die Parabansäure ist eine einbasische Säure, wie zu schliessen ist aus den misslungenen Versuchen, ihr zweites Wasserstoffatom durch Alkalimetall zu ersetzen. Obgleich die Betrachtung der Parabansäure als Cyanoxaminsäure diesen Thatsachen vollkommen entspricht, ist sie für die Erklärung anderer beobachteten Thatsachen, wie mir scheint, ungenügend. Die von mir angestellten Versuche zeigen nicht nur, dass die Parabansäure eine Säure ist, sie enthalten auch Data, die Stellung des Hydroxyls betreffend. Es wird nämlich das parabansaure Ammoniak in Oxaluramid isomerisirt. Diese Reaction, deren Analoge ich nur in der Isomerisirung des

cyansauren Ammoniaks in Harnstoff sehe, ist durch die Formel der Cyanexaminsäure nicht erklärbar, und zeigt, daß die Parabansäure die Elemente der Cyansäure enthält; sie ist Oximidcyansäure :



Bald hoffe ich diese Anschauung durch Analyse der Parabansäurederivate, so wie durch Synthese ihrer Homologen zu beweisen *).

Da solche Auffassung der Parabansäure für die anderen Körper der Harnsäuregruppe folgenreich ist und die experimentellen Beweise viel Zeit in Anspruch nehmen, möchte ich mir das Recht vorbehalten, die von mir erfundenen analytischen und synthetischen Methoden für die Untersuchung der Harnsäurekörper anzuwenden und über die Constitution dieser Verbindungen dem neuen Standpunkt gemäß, sobald das Factische gesammelt ist, mich auszusprechen.

Petersburg, im Januar 1874.

Notiz über oxalursaures Kalium und die Bestimmung der Alkalimetalle in den Salzen der zur Harnsäuregruppe gehörenden Säuren; von *Demselben*.

Da ich öfters Gelegenheit hatte oxalursaures Kalium zu bereiten, und da die Eigenschaften dieses Salzes von den von A. Strecker beschriebenen abweichen, stelle ich in dieser Notiz meine Erfahrungen über das oxalursäure Kalium zusammen.

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 7, 25.

Die Bildung des oxalursauen Kaliums aus der Parabansäure geht unter verschiedenen Bedingungen vor sich. Die Parabansäure, wie aus vorstehender Abhandlung ersichtlich, wird durch alkoholisches Kali in oxalursaures Kalium übergeführt; das letztere bildet sich auch durch Einwirkung wässrigen Alkohols oder von Wasser auf das parabansaure Kalium. Den letztangeführten Vorgang habe ich öfters beobachtet. Wird parabansaures Kalium in Wasser gelöst, so erfolgt, wenn die Lösung nicht zu schwach ist, nach Verlauf von wenigen Stunden die Bildung schön ausgebildeter Krystalle des gewässerten oxalursauen Kaliums, $C_8H_3KN_2O_4 + H_2O$. Das Salz wird an der Luft getrocknet; das Krystallwasser wird bei 100° abgegeben. Wegen eintretender Cyankaliumbildung bei der Calcination wird das Kalium als schwefelsaures Salz bestimmt.

0,399 Grm. wasserhaltigen Salzes gaben 0,0385 H_2O .

	Berechnet		Gefunden
$C_8H_3KN_2O_4$	170,1	90,43	—
H_2O	18	9,57	9,64
	188,1	100,00.	

0,3565 Grm. wasserfreien Salzes gaben 0,1795 K_2SO_4 .

	Berechnet		Gefunden
$C_8H_3N_2O_4$	131	77,02	—
K	39,1	22,98	22,98
	170,1	100,00.	

Das oxalursaure Kalium ist schwer in Wasser löslich und mit grosser Krystallisationsfähigkeit begabt. Kleine Quantitäten des Salzes geben schön ausgebildete Krystalle. Das gewässerte Salz verwittert an der Luft, doch ungemein langsam: ein Präparat, seit mehr als einem Jahre dargestellt, zeigte bloß einzelne verwitterte Krystalle.

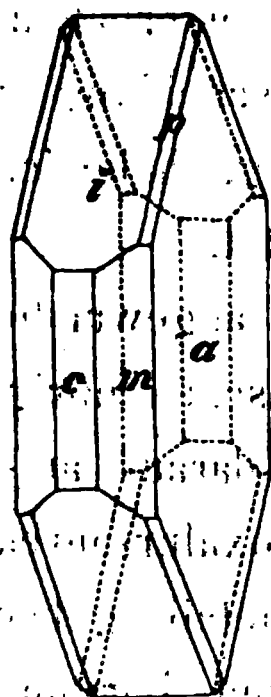
Die Untersuchung der krystallinischen Form dieses Salzes verdanke ich Herrn M. Erofejeff.

Die Krystalle gehören dem rhombischen System an :

$$a : b : c \equiv 1 : 0,6014965 \dots : 0,5393226 \dots$$

Die Axe b ist auf der Figur als verticale angenommen.

An den Krystallen wurden folgende Formen beobachtet :



nach Miller nach Naumann

Pyramide p (111) ∞P

Prisma m (110) ∞P

Makrodoma i (011) ∞P

Makropinakoid a (100) ∞P

Brachypinakoid c (010) ∞P

Es wurden folgende Winkel vermessen und berechnet:

	Vermessen	Berechnet
$i : i$ (011 : 011)	* 85° 45' 40"	
$i : p$ (011 : 111)	* 158 7 20	
$m : p$ (110 : 111)	141 48	141° 43' 13"
$c : p$ (010 : 111)	—	133 42 10
$m : i$ (110 : 011)	130 58 50	130 56 35
$a : i$ (100 : 011)	90 0 20	90 0 0
$a : m$ (100 : 110)	118 20 10	118 20 20
$a : c$ (100 : 010)	89 58 50	90 0 0
$m : m$ (110 : 110)	123 20 10	123 19 20

Das * bedeutet, dass diese Grösse zur Berechnung der Elemente der Krystalle und der Winkel genommen wurde.

Die berechneten Gröszen stellen Mittelgröszen aus mehreren gemessenen dar.

In der das oxalursäure Kalium betreffenden Literatur findet man die Angabe A. Strecker's *), welcher das Salz aus Alloxan und kohlensaurem Kalium bei Gegenwart von Blausäure dargestellt hat.

*) Diese Annalen 113, 54.



Nachdem das schwerlösliche dialursaurer Kalium ahfiltrirt ist, wird nach A. Strecker das oxalursaurer Kalium beim Eindampfen der Mutterlauge wasserfrei in Blättchen erhalten. Diese krystallinische Form sowohl, als die Ausscheidung in wasserfreiem Zustande aus der wässerigen Lösung, habe ich an meinem oxalursaurer Kalium niemals beobachtet.

Ferner läßt auch die von A. Strecker angewandte Methode für die Analyse des Salzes viel zu wünschen übrig. In vorhergehender Abhandlung habe ich schon darauf aufmerksam gemacht, daß die parabansaurer und oxalursaurer Salze der Alkalimetalle beim Calciniren Cyanmetall geben (dasselbe kann ich vom dialursaurer Kalium und Baryum, sagen). A. Strecker macht die Kaliumbestimmung durch einfaches Glühen, wobei der Glührückstand als kohlen-saurer Kalium in Rechnung gebracht wird. Hierbei ergeben sich Fehler, deren Werthe je nach Verhältnissen wechseln. Ich kann beispielsweise anführen, das beim Vergleichen meiner Analyse (wobei das Kalium als schwefelsaurer Salz bestimmt worden) vom dialursaurer Kalium mit der, von A. Strecker die Differenz 1,5 pC. Kalium betrug.

Als ich den Versuch von A. Strecker wiederholte, bekam ich fast $\frac{7}{8}$ des Products als dialursaurer Kalium. Die Mutterlauge enthielt ein anderer Kaliumsalz, vollkommen verschieden von dem von mir dargestellten oxalursaurer Kalium, dessen Zusammensetzung ich noch nicht ermittelt habe *).

Petersburg, im Januar 1874.

*) Die Einwirkung des kohlen-saurer Kaliums auf Alloxan bei Gegenwart von Blausäure, sowie die Untersuchung der dialursaurer Salze wird demnächst zum Abschluß gebracht.

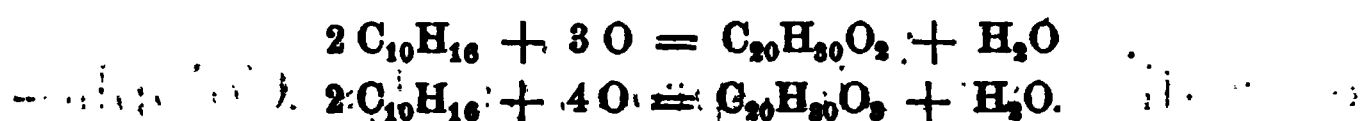
Ueber die Oxydationsproducte des Colophoniums und des Terpentinsöls;

von Dr. *Josef Schreder*.

(Eingelaufen den 19. März 1874.)

In ihrer bekannten Arbeit über die Harze haben *Hlasiwetz* und *Barth* vornehmlich jene Gruppe dieser Substanzen berücksichtigt, welche man die der „Gummiharze“ nennt, deren in Alkohol löslicher eigentlich harziger Theil sich einer Spaltung und Oxydation durch schmelzende Alkalien zugänglich erwies, und wodurch eine Anzahl Producte entstand, die auf den Ursprung vieler Harze dieser Art von aromatischen Verbindungen hinwiesen, was sich auch durch eine künstlich herbeiführbare Verharzung solcher Verbindungen näher beweisen liefs. Fast ganz unzugänglich der Zersetzung durch Alkalien erwiesen sich jedoch jene Harze, die man durch die langsame Oxydation von Kohlenwasserstoffen entstehen sieht, wie des Terpentinsöls und seiner zahlreichen Isomeren, die man deshalb auch Terpenharze genannt hat. Ich wollte einen Beitrag zur näheren Charakteristik auch dieser Gruppe von Harzen liefern, und eine Reihe derselben der gleichen Zersetzungsart, nämlich der Oxydation mit Salpetersäure, unterwerfen.

Es hat sich hierbei bald gezeigt, dafs die Producte, die man dadurch erhält, nicht so gleichmäfsig sind als man erwarten könnte, wenn man, wie es gewöhnlich geschieht, annimmt, diese Harze seien der Mehrzahl nach der Formel $C_{20}H_{30}O_2$ (Terpentinharz, Elemi, Mastix, Sandarak, Bdellium, Ceradiaharz u. s. w.) und $C_{20}H_{30}O_3$ (Euphorbium, Olibanum, Laudanum, Copaivaharz u. s. w.) zusammengesetzt, und nach den Schematen entstanden:



Von meinem Vorhaben, dieser Arbeit eine grössere Ausdehnung zu geben, stand ich ab, nachdem Vorversuche gezeigt hatten, daß die meisten dieser Harze als Hauptproduct nur eine amorphe syrupöse saure Masse geben, aus der weder krystallisirte Verbindungen zu erhalten waren, die ihre Reinheit verbürgt, noch Zersetzungsproducte, die sie genügend charakterisirt hätten. Ich beschränkte mich darum auf die Oxydation des Colophoniums und die des Terpentins, aus dem dieses seinen Ursprung nimmt.

Colophonium. — Die Einwirkung der concentrirten käuflichen Salpetersäure ist so heftig, daß die Masse beim Erwärmen nach einem überaus stürmischen Schäumen geradezu verkohlt. Ich mußte die Säure mit dem zweifachen Volumen Wasser verdünnen, um sie benutzen zu können. Am besten leitet man die Oxydation in folgender Weise: Man bringt in eine tubulirte, mit dem Halse nach aufwärts gerichtete Retorte von 10 Liter Inhalt etwa 100 Grm. gepulvertes reines Colophonium und 2 Liter der verdünnten Säure und erhitzt bis zum Sieden. Das auf der Säure schmelzende Colophonium wird bald unter massenhafter Entwicklung rother Dämpfe angegriffen, und bildet einen orangegelben zähen Schaum. Wenn nach etwa 6 bis 8 stündigem Sieden dieses starke Schäumen aufgehört hat, fügt man neuerdings gepulvertes Harz zu, und fährt in dieser Weise fort, abwechselnd Harz und concentrirte Säure einzutragen, bis man etwa ein Kilogramm Harz in der Retorte hat, deren Inhalt man stets im Sieden erhält, während man die verdampfte Säure von Zeit zu Zeit durch frische ersetzt.

Die Harzmasse verschwindet ziemlich träge; ich habe durchschnittlich 14 Tage zur Oxydation von 1 Kilo Colophonium gebraucht. Wenn nach dem Verschwinden des Harzes

die früher rothgelbe Flüssigkeit eine weingelbe Farbe angenommen hat, giebt sie in der Regel auf Zusatz von Wasser nur mehr eine Trübung und nicht wie früher eine klumpige Harzausscheidung. In diesem Zeitpunkte legt man eine Vorlage vor und destillirt so viel von der Säure ab, bis der Rückstand durch ein leichtes Schäumen seine Concentration verräth, und gießt ihn endlich noch heiss in das 10fache Volumen kalten Wassers. Die milchig trübe Flüssigkeit klärt sich nach 24 Stunden unter Abscheidung eines firnifsartigen Harzes, welches sich am Boden sammelt und zum Theil an den Wänden haftet. Man bringt nun die klare Flüssigkeit durch Abdampfen bis zur dünnen Syrupconsistenz. Nach einiger Zeit beginnt eine Krystallisation, in Folge deren bei tagelangem Stehen das Ganze eine dickbreiige Beschaffenheit annimmt. Von diesem Brei saugt man mittelst einer Bunsen'schen Pumpe die syrupösen Mutterlaugen (A) ab und streicht ihn zuletzt auf poröse Thonplatten.

Man erhält so eine schwach gelblich gefärbte Rohkrystallisation, die fast nur aus zwei Substanzen, einer in heissem Wasser leicht und einer darin schwer löslichen, besteht. Der schwer lösliche Theil dieser Krystallisation hat nach dem Abfiltriren ein kreidig schlammiges Aussehen und ist in viel Wasser bei anhaltendem Kochen völlig löslich. Die siedend filtrirte Lösung scheidet schon während des Auskühlens feine dünne farblose Kryställchen aus, die von der erkalteten Flüssigkeit getrennt ein Haufwerk weicher wolliger Nadelchen bilden. Wenn sie, wie es manchmal der Fall ist, einen gelblichen Stich haben, kann man sie durch Umkrystallisiren unter Zusatz von etwas Thierkohle völlig entfärben. Die Substanz ist eine Säure, deren Analyse zusammengehalten mit ihren Eigenschaften sie bald als *Isophthalsäure* erkennen liess. Die Beschreibung, welche Fittig *) von dieser Säure gemacht hat,

*) Diese Annalen 148, 13.

stimmt vollständig auf meine Substanz, für die ich bei der Analyse fand :

	$C_8H_6O_4$	Gefunden
C	57,83	57,81
H	3,62	3,86.

Ein daraus dargestelltes Silbersalz

enthielt 56,41 pC. Silber, die Formel $C_8H_4Ag_2O_4$ verlangt 56,84 pC.

Die verdünnte Lösung der zweiten, durch heisses Wasser aus der Rohkrystallisation aufgenommenen Substanz schied bei einigem Stehen zunächst noch eine kleine Menge der vorigen Säure ab. Das Filtrat davon eingedampft gab nun eine undeutliche und noch ziemlich unreine Krystallisation einer anderen Säure, die in folgender Weise gereinigt wird. Man behandelt sie zunächst mit siedendem Weingeist, in welchem sie sich mit Hinterlassung eines gypshaltigen Restes aus den angewandten Rohmaterialien leicht löst und daraus beim Abdampfen in nunmehr ziemlich deutlich ausgebildeten, etwas gelblich gefärbten kurzen Nadelchen wieder anschießt. Neuerdings in wenig Wasser gelöst wurde sie mit Thierkohle gekocht. Man kann die Säure aus ihrer Lösung schneller als durch Abdampfen durch einen Zusatz von Salzsäure wieder erhalten. Indessen wird dadurch auch allenfalls vorhandene Isophthalsäure mitgefällt. Von dieser letzteren kann sie nur durch wiederholtes fractionirtes Krystallisiren ganz befreit werden. Die völlig reine Substanz erscheint in blendend weissen, unter dem Mikroskope sehr rein ausgebildeten Nadeln, die meistens zu warzigen Krusten zusammengewachsen sind. Die Analyse der bei 120° getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen :

1. 0,312 Grm. Substanz gaben 0,5865 CO_2 und 0,083 H_2O .
2. 0,327 Grm. Substanz gaben 0,6134 CO_2 und 0,086 H_2O .
3. 0,303 Grm. Substanz gaben 0,5698 CO_2 und 0,0828 H_2O .

	1.	2.	3.
C	51,26	51,16	51,22
H	2,95	2,92	3,02.

Dieser procentischen Zusammensetzung entspricht sehr genau die Formel $C_9H_6O_6$, das ist die der *Trimellithsäure*, welche verlangt:

	$C_9H_6O_6$	Gefundenes Mittel
C	51,47	51,21
H	2,86	2,96.

In der That ließen sich auch die Eigenschaften an derselben constatiren, welche Baeyer in seiner ausgezeichneten Arbeit über die Mellithsäure von dieser Verbindung angeführt hat. Er hatte auch die Güte, mir für eine Probe derselben, die ich ihm einsandte, eine kleine Quantität seiner aus Mellithsäure dargestellten Verbindung einzutauschen, und ich habe durch einen sorgfältigen Vergleich ihre Identität festgestellt. Meine Säure hatte den Schmelzpunkt 218° , Baeyer fand 216° .

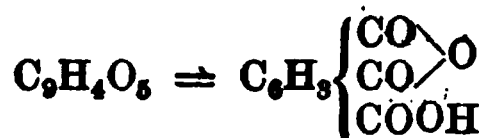
In einer Retorte erhitzt entweicht aus der ölig schmelzenden Masse zuerst Wasser, und weiterhin destillirt, während der Inhalt ruhig siedet, ein farbloses, schnell krystallinisch erstarrendes Oel, welches der Analyse zufolge ihr erstes Anhydrid ist. Dessen Schmelzpunkt fand ich bei 157° :

0,309 Grm. Substanz gaben 0,641 CO_2 und 0,0674 H_2O .

	$C_9H_4O_5$	Gefunden
C	56,25	56,57
H	2,08	2,41.

In einem Briefe an Prof. Hlasiwetz theilte Herr Prof. Baeyer auch folgende Aufzeichnung über dieses Anhydrid mit.

„Trimellithsäure verliert beim Schmelzen Wasser und geht dabei in ein Anhydrid über. Diefs erstarrt krystallinisch, schmilzt bei 157 bis 158° und ist in der Kälte schwer und in der Wärme leicht löslich in Wasser. Formel:



		Gefunden
C	56,25	56,3
H	2,08	2,2.

Mit verdünnter Kalilauge gekocht geht das Anhydrid wieder in das Hydrat über, welches man nach dem Ansäuern der Flüssigkeit mit Aether ausziehen kann. Meine Trimellithsäure mit Kalkmilch abgesättigt und eingedampft gab bei der Destillation des getrockneten Rückstandes Benzol, leicht erkennbar an seinen äusseren Eigenschaften und der charakteristischen Hofmann'schen Anilinreaction.

Silbersalz : Aus der Lösung des Ammonsalzes mit salpetersaurem Silber als weißer, in viel Wasser löslicher, ziemlich lichtbeständiger Niederschlag erhalten. Die Analyse des bei 120° getrockneten Salzes gab folgende Zahlen :

0,3166 Grm. Substanz gaben 0,242 CO₂ und 0,028 H₂O.

0,3775 Grm. Substanz gaben 0,229 Ag.

	C ₉ H ₃ Ag ₃ O ₆	Gefunden
C	20,33	20,83
H	0,57	0,98
Ag	61,01	60,66.

Baryumsalz. — Eine mit Ammoniak genau abgesättigte Lösung der Säure wurde mit Chlorbaryum versetzt und im Exsiccator etwas verdunsten gelassen. Es entstanden bald harte Krystallwarzen des Baryumsalzes, welches bei der Analyse folgende Zahlen gab :

Das bei 160° getrocknete lufttrockene Salz verlor 5,63 pC. Wasser ; dieser Wasserverlust entspricht einem Salze Ba₃ 2(C₉H₃O₆) + 4H₂O, welches 3 H₂O verliert ; berechnet 6,00 pC., gefunden 5,63 pC. Das Salz hatte bei 160° noch ein Mol. Krystallwasser zurückgehalten.

0,327 Grm. Substanz bei 160° getrocknet gaben 0,311 CO₂ und 0,033 H₂O.

0,3514 Grm. Substanz bei 160° getrocknet gaben 0,2914 BaSO₄.

	Ba ₃ 2(C ₉ H ₃ O ₆) + H ₂ O	Gefunden
C	25,62	25,92
H	0,95	1,12
Ba	48,75	48,76.

Ich erhielt im Durchschnitt aus 500 Grm. Colophonium 30 Grm. Trimellithsäure.

Die Entstehung der Trimellithsäure aus Colophonium scheint mir insofern ein besonderes Interesse zu haben, als sie die Vermuthung zulässt, dass auch die Mellithsäure der Braunkohlenlager einem Oxydationsprocesse ähnlicher Harze ihren Ursprung verdankt.

Aus den von der Trimellithsäure und Isophthalsäure getrennten syrupösen Mutterlaugen, die man bei der Oxydation des Colophoniums erhält und deren Menge beträchtlich ist, noch andere reine Verbindungen abzuscheiden, wollte mir trotz vieler Mühe die ich darauf verwendete, nicht gelingen. Schon die Trennung einer in diesen Massen mehreren Reactionen nach enthaltenen Nitroverbindung bietet unübersteigliche Schwierigkeiten. Das Hauptproduct ist ein Gemisch nach Art der sogenannten Camphresinsäure von Schwannert, aus welchem sich indessen keine Camphoronsäure*) gewinnen liess. Es ist mir wahrscheinlich, dass man in diesen amorphen sehr sauren Massen nur intermediäre, nicht leicht näher definirbare Producte der Oxydation des Harzes besitzt.

Als ich sie noch einmal der Einwirkung der rauchenden Salpetersäure unterwarf, erhielt ich eine wenn auch kleinere Menge einer Rohkrystallisation, die zum kleineren Theile aus Trimellithsäure, der Hauptmasse nach aber aus Terebinsäure bestand. Die Verschiedenheit der Löslichkeitsverhältnisse gestattete leicht eine Trennung dieser beiden Säuren durch Krystallisation.

Die Terebinsäure, die auch schon Bromeis**) als Oxydationsproduct des Colophoniums beschreibt,

gab mir bei der Analyse C 53,23, H 6,25, berechnet C 53,16, H 6,32.

*) Vgl. Kachler, diese Annalen 150, 281.

**) Diese Annalen 37, 297.

Terpentinöl. — Die im Vorstehenden angeführten, besonders beim Colophonium erhaltenen Resultate bestimmten mich, auch das Terpentinöl noch einmal auf seine Oxydationsproducte mit Salpetersäure zu untersuchen, zumal die Angaben hierüber, die Schwanert*) zuletzt übersichtlich zusammengestellt hat, nicht alle gleichlautend sind. Ich hatte dabei auch die Absicht, mir eine grössere Menge Terebinsäure darzustellen und deren Untersuchung wieder aufzunehmen. Mittlerweile erschien die Abhandlung von W. Carleton Williams**) über diese Säure, und ich kann mich darauf beschränken, meine Beobachtungen über die Oxydationsproducte des Terpentinöls überhaupt mitzutheilen.

In ein bis fast zum Sieden erhitztes Gemisch von 1 Vol. Salpetersäure vom sp. G. 1,4 und 2 Vol. Wasser, welches sich in einem sehr geräumigen Kolben mit Rückflusskühler befand, wurde vorsichtig ein Vol. rectificirtes Terpentinöl eingetragen. Nachdem die erste stürmische Reaction vorbei war, wurde unter fortwährendem Sieden durch das Rohr des Kühlers Salpetersäure so lange in kleinen Antheilen nachgegossen, bis das Oel verharzt war. Nunmehr wurde der Kühler entfernt und so lange mit neuen Mengen Salpetersäure weiter oxydirt bis das Harz verschwunden war und an seiner Stelle ein weißer Schlamm sich ausgeschieden hatte.

Die Flüssigkeit verträgt dann meistens einen mäßigen Wasserzusatz, ohne Harz abzuscheiden. Der Schlamm wurde hierauf mit einer Filtrirpumpe abgesaugt und die Flüssigkeit mit dem mehrfachen Volumen Wasser versetzt und hingestellt. Dieser grössere Wasserzusatz bewirkt nun die Abscheidung einer gewissen Menge eines weichen, an den Gefäßwänden haftenden Harzes, von dem man leicht die klare Flüssigkeit abgießen kann. Bis zur dünnen Syrupconsistenz wieder ein-

*) Diese Annalen 128, 116.

**) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 6, 1094.

gedampft, beginnt bald die Krystallisation der *Terebinsäure*. Nach 8 bis 14 Tagen hat man einen dicken Krystallbrei, aus dem man die *Terebinsäure* ziemlich leicht trennen kann, wenn man so viel kaltes Wasser zurührt, daß das Ganze ein dünner Syrup wird, den man neuerdings mit der Pumpe behandelt. Die syrupösen Mutterlaugeⁿ enthalten um so weniger *Terebinsäure*, je mehr man der ursprünglichen Masse Zeit zum Krystallisiren liefs. Die weitere Reinigung der *Terebinsäure* ist bekannt.

Der zuerst ausgeschiedene Schlamm ist rohe *Terephtalsäure*. Das Auftreten der *Terephtalsäure* ist zuerst von Caillot beobachtet, dann von Svanberg und Ekman bezweifelt worden. Carleton Williams*) führt an, daß, obgleich er genau nach Caillot's Vorschrift verfuhr, er „in dem aus 200 Grm. Terpentinöl erhaltenen Niederschlage keine *Terephtalsäure* auffinden konnte.“ Die eingedampfte Flüssigkeit gab ihm beim Stehen Krystalle von *Terebinsäure* und saurem oxalsaurem Ammoniak. Für mich steht das Auftreten von *Terephtalsäure* bei der Oxydation des Terpentinöls völlig aufser Zweifel. Oxalsäure dagegen habe ich nicht gefunden. Zu meinen Versuchen dienten über 5 Kilo Terpentinöl und daraus erhielt ich reichlich 200 Grm. reine *Terephtalsäure*. Sie wurde aus dem Rohproducte dargestellt, indem man dasselbe in verdünntem Ammoniak löste, diese Lösung mit Thierkohle entfärbte und das Filtrat wieder mit Salzsäure ansäuerte. Die herausfallende Säure war dann chemisch rein.

	$C_8H_6O_4$	Gefunden
C	57,83	58,03
H	3,61	3,81.

Wien, Laboratorium des Prof. Hlasiwetz.

*) a. a. O.

Ueber die Umwandlung von Cinchonidin in eine Oxybase; von Dr. Joh. Skalweit *).

(Eingelaufen den 10. März 1874).

Während die zahlreichen Basen des Opiums unter sich in Betreff ihrer chemischen Formeln, der physikalischen und chemischen Eigenschaften, sowie ihrer physiologischen Wirkung keine Aehnlichkeit zeigen (abgesehen von Morphin und Codein, welche homolog sind), findet man bei den Alkaloiden der Chinarinden eine weit größere Uebereinstimmung.

Sicher nachgewiesen sind darin nur vier Alkaloide, nämlich Chinin, Cinchonin, Chinidin und Cinchonidin, welche unter einander in verschiedener Hinsicht Aehnlichkeit zeigen. Sie sind sämmtlich tertiäre Diaminbasen, vereinigen sich mit einem oder zwei Aequivalenten Säure zu Salzen, geben beim Erhitzen zum Theil identische Zersetzungsproducte, haben eine ähnliche physiologische Wirkung und zeigen auch in ihrer chemischen Zusammensetzung Aehnlichkeit. Bekanntlich sind Chinin und Chinidin isomer, so wie andererseits Cinchonin und Cinchonidin gleichfalls dieselbe Zusammensetzung haben, so dafs sie also je zwei Paare bilden. Die chemische Formel des ersten Paares unterscheidet sich nur durch den Mehrgehalt eines Sauerstoffatoms von der Zusammensetzung des

*) Diese Arbeit wurde 1869 im Tübinger Universitätslaboratorium begonnen und sind die ersten Resultate derselben in einer bei Laupp, Tübingen 1870, erschienenen Dissertation niedergelegt. Die Darstellung der reinen Base und ihrer Salze ist mir jedoch erst jetzt im Laboratorium der chem. Fabrik des Herrn Dr. de Haën in List vor Hannover gelungen.

zweiten. Es könnte daher die Verwandlung eines Gliedes des ersten Paares durch Einführung von einem Atom Sauerstoff als eine möglicherweise ziemlich einfach auszuführende Verwandlung erscheinen.

Den ersten Versuch in *dieser* Richtung hat vor einigen Jahren Hermann Strecker ausgeführt*), indem er Cinchonin erst mit Brom behandelte und dem hierbei entstehenden Bromsubstitutionsproduct durch Kochen mit Kalilauge das Brom wieder entzog, wofür Sauerstoff eintrat. Er erhielt hierbei eine dem Chinin zwar isomere, aber in den Eigenschaften sowohl von Chinin als Chinidin durchaus verschiedene Base, welche er als *Oxycinchonin* bezeichnete.

Ich habe einen ähnlichen Versuch mit vollkommen reinem Cinchonidin ausgeführt und dabei folgende Resultate erhalten.

Cinchonidin wurde fein gepulvert mit Schwefelkohlenstoff übergossen und allmählig, unter fortwährendem Umschütteln, eine entsprechende Menge Brom zugeköpfelt. Es bildete sich eine gelbe, in feinen Nadeln krystallisirte Substanz, welche in Alkohol leicht, in Schwefelkohlenstoff fast gar nicht löslich ist. Die alkoholische Lösung wurde durch Kochen mit Wasser, welches ganz allmählig zugesetzt wurde, von Alkohol befreit und etwa 48 Stunden lang einer Wärme von 50 bis 60° ausgesetzt. Beim Eindampfen unter der Luftpumpe krystallisirte ein bromwasserstoffsaurcs Salz in langen farblosen Nadeln.

Analyse :

- I. 0,4098 Grm. getrocknete Substanz direct mit salpetersaurem Silber gefällt gaben 0,2483 Bromsilber.
- II. 0,5342 Grm. ebenso behandelt 0,320 Bromsilber.
- III. 0,6425 Grm. Substanz mit Kalihydrat in einer Silberschale eingeschert und dann mit Silbernitrat gefällt gaben 0,768 Bromsilber.
- IV. 0,4305 Grm. Substanz ebenso wie III. behandelt 0,5140 Bromsilber.

*) Diese Annalen 125, 379 ff.

Die Formel :



verlangt :

	Gefunden	
I. und II. 25,48 pC. Brom	25,8	25,5
III. und IV. 50,96 pC. Brom	50,71	50,8.

Die alkoholische Lösung dieses Bibromcinchonidins wurde jetzt unter Zusatz von Kalihydrat gekocht. Erst nach längerem Kochen und öfterem Ausfällen mit Wasser, abermaligem Lösen in Weingeist und erneutem Zusatz von weingeisthaltender wässeriger Kalilauge gelingt es, alles Brom herauszuschaffen und eine sehr schön krystallisirte Oxybase in aufstrebenden verzweigten Stämmchen zu erhalten.

Analyse :

I. 0,417 Grm. Substanz lieferten 1,078 Kohlensäure und 0,267 Wasser.

II. 0,2795 Grm. gaben 0,7205 CO₂ und 0,1855 Wasser.

III. 0,581 Grm. gaben 0,703 Ammoniumplatinchlorid.

Diese Zahlen führen zu der Formel :



	Berechnet	Gefunden	
C ₂₀	70,59	70,5	70,34
H ₂₄	7,06	7,1	7,39
N ₂	8,25	—	8,30
O ₈	14,10	—	—
	100,00.		

Die neue Oxybase, welche mit dem von Schützenberger*) durch Kochen von schwefelsaurem Chinin mit salpetrigsaurem Kali dargestellten *Oxychinin* gleiche Zusammensetzung hat, ist in Säuren leicht löslich und krystallisirt mit ihnen nach Art der Chininbasen. Das schwefelsaure Salz krystallisirt in schönen stark lichtbrechenden weißen Blättchen mit 2 Aequivalenten Krystallwasser.

*) Compt. rend. 47, 81; diese Annalen 106, 350 f.

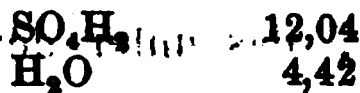
Analyse :

- I. 0,2345 Grm. lufttrockener Substanz verloren bei 120° 0,011 Wasser und gaben mit Chlorbaryum 0,067 SO₄Ba.
 II. 1,2465 Grm. verloren bei 120° 0,056 Wasser.

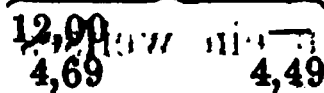
Die Formel :



verlangt :



Gefunden



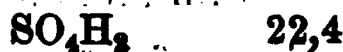
Löst man dies einfach saure Salz in verdünnter Schwefelsäure und stellt es einige Tage über Vitriolöl, so schießen am Rande des Glases harte Krystallgruppen an, welche das saure Salz der Oxybase darstellen :

- I. 0,4285 Grm. bei 110° getrockneter Substanz gaben 0,225 Baryumsulfat.
 II. 0,471 ebenso 0,246 Grm. Baryumsulfat.

Die Formel :



erfordert



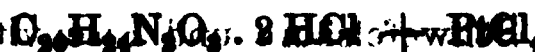
Gefunden



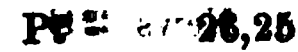
Aus der salzsauren Lösung der Oxybase fällt auf Zusatz von Platinchlorid ein Platinsalz in gelben feinen Körnchen, welches durch längeres Waschen mit kaltem Wasser, worin es ganz unlöslich ist, gereinigt wurde :

- I. 0,521 Grm. gaben 0,136 Pt.
 II. 0,913 Grm. gaben 0,237 Pt.

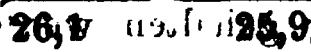
Die Formel :



erfordert



Gefunden



Wie oben erwähnt ist diese Base eben so zusammengesetzt wie das von Schützenberger dargestellte Oxychinin, doch scheint mir wenig Wahrscheinlichkeit vorhanden, daß sie damit identisch ist. Ihre Entstehungsweise dürfte ihr den Namen *Bioxycinchonidin* indiciren.

Ueber Eisenoxydulanhydrosulfat; von T. Bolas *).

Eine Mischung aus 9 Vol. concentrirter Schwefelsäure und 1 Vol. gesättigter wässriger Eisenvitriollösung **) setzt beim Erkalten ein weißes Pulver ab, das unter dem Mikroskop als aus prismatischen, dem Glaubersalz ähnlichen Kryställchen bestehend erkannt wird. Der Luft ausgesetzt absorbirt diese Substanz rasch Feuchtigkeit, indem die Prismen zu körnigen Kryställchen zerfallen. Um das prismatische Salz in einem für die Analyse geeigneten Zustand zu erhalten, wurde es rasch auf einem Bunsen'schen Filter gesammelt und auf einer sehr porösen Thonplatte ausgebreitet; letztere war vorher einige Zeit bei Rothgluth erhitzt worden und über Schwefelsäure erkaltet. So liefs man das Salz einige Tage über Schwefelsäure im luftleeren Raum stehen; es zeigte sich dann trocken und so frei von Schwefelsäure, wie man erwarten konnte. Die Analyse ergab:

*) Aus Journal of the Chemical Society, März 1874, vom Verf. mitgetheilt.

**) Verf. führt die bekannte Prüfung auf Salpetersäure mittelst Eisenvitriol in der Art aus, daß er die zu prüfende Flüssigkeit auf eine nach obigem Verhältniß bereitete und erkaltete Mischung von concentrirter Schwefelsäure und Eisenvitriollösung auffließen läßt; vor dem gewöhnlichen Verfahren hat dieses den Vorzug, daß das fertige und von Oxyden des Stickstoffs freie Reagens vorrätzig gehalten werden kann (Chem. News 33, 248). Die gleiche Reaction wendet Verf. zur quantitativen Schätzung des Salpetersäuregehaltes von Brunnenwassern an. Das zu prüfende Wasser wird mit einem gleichen Volum concentrirter Schwefelsäure versetzt; zu 80 bis 85 CC. dieser Mischung setzt man nach dem Erkalten 15 bis 20 CC. von obigem Reagens; die entstandene Färbung wird verglichen mit der in gleicher Weise durch eine Salpeterlösung von bekanntem Gehalt hervorgebrachten Färbung (Chem. News 33, 268). ————— D. R.

1. 1,027 Grm. gaben 0,3517 Eisenoxyd.
2. 1,0790 Grm. gaben 0,361 Eisenoxyd.
3. 0,2255 Grm. gaben 0,462 schwefelsauren Baryt.
4. 0,1804 Grm. gaben 0,3706 schwefelsauren Baryt.

In 100 Theilen :

Berechnet		Gefunden				Mittel
		1.	2.	3.	4.	
Fe	56	24,13	23,97	23,42	23,11	23,69
S	32	16,4	17,59	18,14	18,31	18,172
O	112	48,28	49,97	50,14	50,21	50,172
100,00						

Diesen Zahlen entspricht die Formel FeS_2O_7 Eisenoxydul-anhydrosulfat oder pyroschwefelsaures Eisenoxydul. Die Analyse ergibt zwar etwas Eisen zu wenig und einen kleinen Ueberschufs von Schwefelsäure; dies mußte man jedoch der Darstellungsart nach erwarten, so daß obige Formel außer Zweifel steht. Die Formel des sauren Salzes $\text{FeH}_2\text{S}_2\text{O}_8$ kann jedenfalls nicht in Betracht kommen, da diese nur 22,40 pC. Eisen verlangt, die Analyse aber nicht wohl zu viel Eisen ergeben kann. Aus demselben Grunde läßt sich das Salz nicht als eine mechanische Mischung von Eisenvitriol und Schwefelsäure ansehen.

Mit Wasser übergossen, verwandelt sich das Anhydrosulfat unter Wärmeentwicklung zuerst in grünen Vitriol $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, dann löst es sich auf. An feuchter Luft verwandelt es sich, wie erwähnt, in körnige Kryställchen; diese hielt ich zuerst für Eisenvitriol, sie enthalten jedoch weniger Wasser. Zur genaueren Untersuchung derselben wurde das Anhydrosulfat neben einer Schale mit Wasser unter eine Glocke gestellt. Als die Veränderung vor sich gegangen war, wurde das anscheinend trockene Salz analysirt.

1. 0,5861 Grm. gaben 0,1790 Eisenoxyd.
2. 0,4255 Grm. gaben 0,8905 schwefelsauren Baryt.

In 100 Theilen :

		Berechnet	Gefunden
Fe	56	21,54	21,37
H ₁₂	12	4,61	—
S	32	12,31	12,60
O ₁₀	160	61,54	—
		100,00	—

Diese Zahlen weisen auf ein Salz von der Zusammensetzung $\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ oder Eisenvitriol minus 1 Mol. Wasser. Die Aufnahme des siebenten Wassermoleculs wird wahrscheinlich verhindert durch die Spur freier Schwefelsäure, die in der Masse zurückgeblieben ist. Bekanntlich entstehen ja die wasserärmeren Salze FeSO_4 , $\text{FeSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ durch Einwirkung von Schwefelsäure auf das Salz mit 7 Mol. Krystallwasser (Bönsdorf, Kühn, Mitscherlich, Marignac) und das wasserfreie Salz FeSO_4 geht nach Brandes an feuchter Luft in grünen Vitriol über.

Auch andere Sulfate werden, wie ich gefunden habe, durch concentrirte Schwefelsäure aus ihren wässrigen Lösungen gefällt; mit der Untersuchung solcher Niederschläge bin ich gerade beschäftigt, vielleicht gewinnt man dadurch eine Vorstellung von der Rolle des Wassers in diesen Salzen.

Untersuchungen aus dem Laboratorium in Tübingen.

Mitgetheilt von *Rudolph Fittig*.

(Eingelaufen den 25. März 1874.)

1) Ueber die Cyan- und Carboxylderivate des Diphenyls;

von *Oskar Doebner*.

Bei ihrer Untersuchung über das Phenanthren haben *Fittig und Ostermayer**) durch Oxydation dieses Kohlenwasserstoffs eine von ihnen als *Diphensäure* bezeichnete Säure $C^{14}H^{10}O^4$ erhalten, welche ihrer Zusammensetzung und ihrem chemischen Verhalten nach als eine Dicarbonsäure des Diphenyls aufgefasst werden muss; es gelang ihnen ferner durch indirecte Entziehung von Kohlensäure die Diphensäure in die einbasische *Phenylbenzoësäure* $C^{13}H^{10}O^2$ zu verwandeln, aus welcher durch Erhitzen mit Kalk Diphenyl erhalten wurde und welche deshalb als eine Monocarbonsäure des Diphenyls anzusehen ist. — Aus dem Diphenyl selbst sind durch Synthese bis jetzt keine derartigen Säuren dargestellt. *Engelhardt* und *Latschinoff* haben allerdings vor mehreren Jahren eine Arbeit über das Diphenyl**) begonnen, welche, wenn sie fortgesetzt worden wäre, wohl zur Kenntniss dieser Säuren geführt haben würde; allein den weiteren Arbeiten dieser Chemiker wurde, wie in einer Note zu ihrer Mittheilung bemerkt ist, durch unerwartete Ereignisse ein

*) Diese Annalen **166**, 361.

**) Zeitschr. f. Chemie 1871, 259.

Ziel gesetzt. Das Interesse, welches sich an diese Säuren knüpfte, war durch die zufällige Entdeckung der Diphenensäure und der Phenylbenzoësäure wesentlich erhöht; namentlich war es von Wichtigkeit, zu erfahren, ob die durch Einführung von Carboxyl in das Diphenyl-Molecül entstehenden Säuren identisch oder nur isomerisch mit den Säuren aus Phenanthren sein und wenn letzteres der Fall war, in welcher Beziehung sie zu denselben stehen würden.

Von diesem Gesichtspunkte aus sind die folgenden Versuche ausgeführt worden. — Das dazu benutzte Diphenyl wurde nach der Methode von Berthelot durch Leiten von Benzoldämpfen durch eine stark glühende, mit Bimsteinstücken gefüllte eiserne Röhre gewonnen. Diese Methode ist billiger und bequemer ausführbar als die Methode von Fittig und sie liefert eine gute Ausbeute, wenn die Temperatur hinreichend hoch ist. Die Hitze, welche man mit einem gewöhnlichen Verbrennungsofen bei dem am Tage üblichen Gasdruck erzielt, reicht dazu nicht aus. Es bildet sich wohl Diphenyl, aber die Quantität ist eine sehr geringe. Bei stärkerem Gasdruck (2,5 bis 3 Centim. Wasser) dagegen läßt sich im Laufe eines Tages eine ansehnliche Menge Diphenyl auf diese Weise bereiten und man hat, wenn der Apparat einmal zusammengestellt ist, keine weitere Mühe davon, als dafs man, sobald alles Benzol überdestillirt ist, das aufgefangene Destillat aus der Vorlage wieder in das im Wasserbade befindliche Destillationsgefafs zurückschüttet. Zur schließlichen Reinigung des Diphenyls reicht eine ein- oder zweimalige fractionirte Destillation aus.

Die Einführung von Carboxyl in das Diphenyl geschah auf die gewöhnliche Weise mittelst der Cyanverbindungen.

1. Monocyandiphenyl, $\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}_5 \\ | \\ \text{C}^6\text{H}_4\text{-CN.} \end{array}$

Zur Bereitung dieser Verbindung wurde zunächst, den Angaben von Engelhardt und Latschinoff gemäß, durch allmähliges Eintragen von 7 Theilen rauchender Schwefelsäure in 5 Theile geschmolzenes Diphenyl und längeres Digeriren bei gelinder Wärme Diphenylmonosulfosäure gebildet, diese durch Ueberführung in ihr Kupfersalz von gleichzeitig gebildeter Disulfosäure getrennt und das Kupfersalz, welches bei der Analyse genau passende Zahlen gab, mit kohlensaurem Kalium in das Kaliumsalz umgewandelt. Letzteres wurde scharf getrocknet und mit überschüssigem Cyankalium sehr innig gemengt in einer Glasröhre in einem langsamen Strom von trockener Kohlensäure vorsichtig unter allmählicher Steigerung der Temperatur erhitzt. Schon bei verhältnißmäßig niedriger Temperatur sammelte sich in den vorderen Theilen der Röhre eine schwach gelbliche Flüssigkeit an, welche bald erstarrte. Die Ausbeute ist eine sehr gute und wenn man in der angegebenen Weise verfährt und sehr vorsichtig erhitzt, entsteht kein oder höchstens eine Spur von Diphenyl und das Product kann durch ein- oder zweimaliges Umkrystallisiren aus wenig Alkohol sehr leicht vollkommen gereinigt werden. Dabei bleibt in der Regel eine sehr kleine Menge einer in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslichen, erst über 270° schmelzenden Substanz zurück.

Die Analyse der so erhaltenen Verbindung zeigte, daß sie ganz reines Monocyandiphenyl $\text{C}^{12}\text{H}^9\text{CN}$ war.

0,2442 Grm. gaben 0,7786 $\text{CO}^2 = 0,21235 \text{ C}$, und 0,1117 $\text{H}^2\text{O} = 0,01241 \text{ H}$.

	Berechnet		Gefunden
C^{12}	156	87,15	86,96
H^9	9	5,02	5,08
N	14	7,83	—
	176	100,00.	

Das Monocyandiphenyl krystallisirt aus Alkohol in farblosen harten compacten Krystallen. Es ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether sehr leicht löslich, schmilzt constant bei 84 bis 85° und verflüchtigt sich ohne Zersetzung.



Bei mehrtägigem Kochen mit alkoholischem Kali am Rückflusskühler geht das Monocyandiphenyl vollständig in das Kaliumsalz dieser Säure über. Anfänglich scheidet sich dabei ein in Alkohol schwer löslicher Körper, offenbar das Amid der Säure ab, welcher bei fortgesetztem Kochen wieder verschwindet. Nach Beendigung der Einwirkung, sobald die Ammoniakentwicklung aufgehört hatte, wurde der Alkohol im Wasserbade verdunstet, der Rückstand in Wasser gelöst, die Lösung filtrirt und darauf mit Salzsäure angesäuert. Die Säure schied sich als ein weißer flockiger Niederschlag ab. Durch Waschen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol wurde sie gereinigt.

0,2128 Grm. gaben 0,6135 $\text{CO}^2 = 0,16782 \text{ C}$, und 0,1007 $\text{H}^2\text{O} = 0,01119 \text{ H}$.

	Berechnet		Gefunden
C^{18}	156	78,78	78,63
H^{10}	10	5,05	5,26
O^2	32	16,17	—
	198	100,00.	

Die Diphenylcarbonsäure ist in kaltem Wasser fast vollständig unlöslich, in siedendem Wasser sehr schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich. Aus Alkohol oder einem bei Siedehitze gesättigten Gemisch von Alkohol und Wasser krystallisirt sie in büschelförmig gruppirten farblosen Nadeln, die in der Regel mehrere Centimeter lang sind. Ihr Schmelzpunkt wurde constant zwischen 218 und 219° gefunden, bei höherer Temperatur sublimirt sie in schönen langen glänzenden Nadeln.

Diphenylcarbonsaures Baryum $(C^{12}H^9O^2)^2Ba$ scheidet sich als ein weißer körnig krystallinischer Niederschlag ab, wenn zu der neutralen Lösung des Ammoniumsalzes Chlorbaryum gesetzt wird. Es ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in siedendem sehr schwer löslich. Aus der heiß gesättigten Lösung krystallisirt es beim Erkalten in dünnen glänzenden Blättchen. Das über Schwefelsäure getrocknete Salz ist wasserfrei.

0,3077 Grm. gaben 0,1362 $SO^4Ba = 0,08008 Ba$.

	Berechnet	Gefunden
$2(C^{12}H^9O^2)$	394	74,16
Ba	137	25,84
	531	100,00

Diphenylcarbonsaures Calcium $(C^{12}H^9O^2)^2Ca$ wurde wie das Baryumsalz erhalten. Es gleicht diesem fast in jeder Beziehung, ist auch in Wasser sehr schwer löslich und scheidet sich aus der bei Siedehitze gesättigten Lösung in kleinen Blättchen ab, die nach dem Trocknen über Schwefelsäure wasserfrei sind.

0,2624 Grm. gaben 0,0835 $SO^4Ca = 0,02455 Ca$.

	Berechnet	Gefunden
$2(C^{12}H^9O^2)$	394	90,79
Ca	40	9,21
	434	100,00

Diphenylcarbonsaures Magnesium $(C^{12}H^9O^2)^2Mg$. In der verdünnten Lösung des Ammoniumsalzes erzeugt schwefelsaures Magnesium keinen Niederschlag, nur in der concentrirten Lösung entsteht ein feinkrystallinischer Niederschlag. Am leichtesten läßt sich das Salz durch Neutralisiren der in siedendem Wasser suspendirten Säure mit kohlensaurem Magnesium erhalten. Aus der durch Eindampfen concentrirten Lösung scheidet es sich in Blättchen ab, die häufig zu warzenförmigen Aggregaten vereinigt sind. Das über Schwefelsäure getrocknete Salz ist wasserfrei.

0,1893 Grm. hinterliessen beim Glühen unter Luftzutritt 0,0189
 $\text{MgO} = 0,01134 \text{ Mg.}$

	Berechnet		Gefunden
$2 (\text{C}^{12}\text{H}^9\text{O}^3)$	394	94,26	—
Mg	24	5,74	5,99
	418	100,00	

Die meisten andern Salze sind in Wasser unlöslich, oder sehr schwer löslich. In der neutralen Lösung des Ammoniumsalzes erzeugt schwefelsaures Zink einen weissen, körnigen, in siedendem Wasser schwer löslichen Niederschlag, Kupfervitriol einen blaugrünen körnigen, ebenfalls sehr schwer löslichen Niederschlag. Eisenchlorid giebt eine gelbe Fällung. Salpetersaures Silber und salpetersaures Blei erzeugen ganz amorphe weisse Niederschläge.

Diphenylcarbonsäure-Aethyläther $\text{C}^{12}\text{H}^9\text{CO-O-C}^2\text{H}^5$. Man erhält diese Verbindung leicht durch Sättigen der alkoholischen Lösung der Säure mit trockenem Salzsäuregas und gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade. Auf nachherigen Zusatz von Wasser scheidet sich der Aether als ein Oel ab, welches nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrt. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol läßt er sich leicht reinigen. Er ist in Wasser unlöslich, in Alkohol leicht löslich und krystallisirt aus dieser Lösung in grossen farblosen, harten Prismen, die constant bei 46° schmelzen.

0,2083 Grm. gaben $0,6065 \text{ CO}^2 = 0,16541 \text{ C}$, und $0,1154 \text{ H}^2\text{O} = 0,01282 \text{ H}$.

	Berechnet		Gefunden
C^{12}	180	79,64	79,41
H^{14}	14	6,19	6,15
O^2	32	14,17	
	226	100,00	

Die Diphenylcarbonsäure läßt sich mit grosser Leichtigkeit wieder in Diphenyl zurückverwandeln. Die meisten Salze liefern beim Glühen für sich Diphenyl. Vollkommen glatt und ohne nachweisbare Bildung von Nebenproducten erfolgt die Umwandlung beim Erhitzen eines innigen Gemenges der

trocknen Säure mit überschüssigem Kalk. Der so erhaltene Kohlenwasserstoff war nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol rein, schmolz constant bei 70° und besaß alle Eigenschaften des Diphenyls.

Ein Vergleich dieser Säure mit der aus Phenanthren erhaltenen Phenylbenzoesäure zeigt, daß beide vollständig verschieden von einander sind. Mit Ausnahme der Zusammensetzung haben sie kaum irgend etwas Gemeinschaftliches. Die Säure aus Diphenyl und ihre Salze sind außerordentlich viel schwerer löslich, als die aus Phenanthren. Sehr charakteristisch und von Wichtigkeit für die Constitution der Säuren ist ihr ganz verschiedenes Verhalten beim Erhitzen mit Kalk. Während die Säure aus dem Phenanthren dabei als Hauptproduct Diphenylenketon und nur eine sehr geringe Menge von Diphenyl liefert, spaltet sich die Säure aus Diphenyl glatt in Kohlensäure und Diphenyl.

Während ich mit diesen Versuchen beschäftigt war, beschrieb Schultz in einer vorläufigen Mittheilung *) eine Diphenylcarbonsäure, welche er aus dem Diphenylbenzol durch Oxydation mit Chromsäure erhalten hatte. Die Eigenschaften dieser Säure stimmen so genau mit denen der oben beschriebenen überein, daß an einer Identität nicht zu zweifeln ist. Die geringe Differenz in den Schmelzpunkten: 216 bis 217° nach Schultz, 218 bis 219° nach meinen Beobachtungen, ist offenbar nur eine Folge von Thermometerdifferenzen. Schultz hat die interessante Beobachtung gemacht, daß seine Säure bei energischer Oxydation mit Chromsäure in Terephtalsäure übergeht und danach der Parareihe angehört. Ich habe den Versuch mit meiner Säure wiederholt und bin zu demselben Resultate gelangt. Die Oxydation erfolgte indess

*) Berichte der deutsch. chem. Ges. **8**, 415.

weniger leicht, als ich nach den Angaben von Schultz vermuthete, denn als nach längerem Kochen der Lösung in Eisessig mit überschüssiger Chromsäure, die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt wurde, schied sich eine Säure ab, die sich beim Erhitzen allerdings wie die Terephtalsäure verhielt, d. h. sublimirte, ohne vorher zu schmelzen, aber sich in Alkohol vollständig und auch in siedendem Wasser theilweise löste, Eigenschaften, welche bekanntlich die Terephtalsäure nicht besitzt. Eine nähere Untersuchung zeigte, dass gleichwohl die Säure der Hauptsache nach aus Terephtalsäure bestand und dass die abweichenden Eigenschaften durch die Gegenwart einer kleinen Menge unzersetzter Diphenylcarbonsäure veranlasst waren. Um diese zu entfernen, wurde die neutrale Lösung in Ammoniak in stark verdünntem Zustande kalt mit Chlorbaryum versetzt und von dem Niederschlage abfiltrirt. Aus dem Filtrat schied jetzt Salzsäure eine in siedendem Wasser und Alkohol unlösliche Säure ab, welche alle Eigenschaften der reinen Terephtalsäure besaß.

2. Dicyandiphenyl $C^{12}H^8(CN)^2$

Zur Bereitung dieser Verbindung wurde dieselbe Methode benutzt, nach welcher die Monocyanverbindung erhalten war. Das Diphenyl wurde nach den Angaben von Fittig in Diphenyldisulfosäure verwandelt und das durch UmkrySTALLISIREN gereinigte und darauf entwässerte Salz in der S. 111 beschriebenen Weise mit Cyankalium behandelt. Die Reaction verläuft weniger glatt, als bei der Darstellung der Monocyanverbindung; es tritt sehr leicht Schwärzung ein und wenn man auch noch so vorsichtig erhitzt, bleibt die Ausbeute erheblich hinter der theoretischen zurück. Aus dem Producte, welches sich in den kälteren Theilen der Röhre als eine feste

krystallinische Masse ansetzt, löst sich jedoch durch Umkrystallisiren aus Alkohol des Dicyanid sehr leicht in reinem Zustande erhalten. Es ist schwer löslich in kaltem, leicht in siedendem Alkohol und krystallisirt beim Erkalten der Lösung in dünnen, farblosen verästelten Nadeln. In Wasser ist es unlöslich. Es schmilzt bei 234° und sublimirt bei höheren Temperatur ohne Zersetzung in glänzenden, sägeförmigen Blättchen.

0,1987 Grm. gaben 0,4986 CO₂ = 0,16325 C. und 0,0713 H₂O =

0,00792 H.

	Berechnet	Gefunden
C	168	82,35
H	8	82,16

28 13,42 8,98

204 100,00

Beim Kochen mit alkoholischem Kali geht das Dicyanid nur

äußerst schwierig vollständig in die entsprechende Dicarbonsäure über. Es entwickelt sich allerdings fortwährend Am-

moniak, aber wenn man nach zwei- bis dreitägigem Kochen

mit einem großen Ueberschufs von alkoholischem Kali den

Alkohol verdampft und den Rückstand mit Wasser behan-

delt, bleibt eine reichliche Menge eines in Wasser, Alkohol

und allen gewöhnlichen Lösungsmitteln vollständig unlöslichen

weißen Pulvers zurück. Ich habe dasselbe nicht analysirt,

weil ich seiner Unlöslichkeit wegen kein Mittel besaß, es zu rei-

nigen. Die Bildung dieses Körpers und die Thatsache, daß er bei

fortgesetztem Kochen mit alkoholischem Kali langsam unter Am-

moniakentwicklung in Diphenyldicarbonsäure übergeht, machen

es unzweifelhaft, daß er das Amid der Diphenyldicarbonsäure

ist. Aus der von diesem Körper abfiltrirten

alkalischen Lösung fällt Salzsäure eine in Wasser unlösliche

Säure, welche, wenn sie nochmals in kohlensaurem Natrium

gelöst, wieder mit Salzsäure ausgefällt und gut ausgewaschen

wird, bei der Elementaranalyse Zahlen giebt, die scharf mit den nach der Formel $C^{12}H^{10}O^4$ berechneten übereinstimmen. Trotzdem aber ist die Säure sehr unrein, denn wenn man sie in Salze verwandelt und in diesen den Metallgehalt bestimmt, erhält man regelmässig mehrere Procent weniger, als die berechnete Menge. Ich habe, durch dieses eigenthümliche Verhalten, welches ich mir anfänglich nicht erklären konnte, irregeführt, sehr viel Zeit und Material verloren, bis ich nach einer grossen Anzahl von Analysen der verschiedenartigsten Salze zu der Ueberzeugung kam, dass die Säure trotzdem, dass sie den richtigen Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt hatte, unrein sein musste. Alle diese Beobachtungen finden ihre Erklärung in der aufsergewöhnlichen Beständigkeit der Amide. Das sich anfänglich in sehr grosser Menge abscheidende neutrale Amid $C^{12}H^8 \begin{matrix} \text{CO-NH}^2 \\ \text{CO-NH}^2 \end{matrix}$ wird nur äusserst schwierig von alkoholischem Kali weiter angegriffen und sehr wahrscheinlich geht es nicht direct in die Dicarbonsäure, sondern zunächst in ein der Oxaminsäure entsprechendes Amid $C^{12}H^8 \begin{matrix} \text{CO-NH}^2 \\ \text{CO-OH} \end{matrix}$ über. Diese Verbindung hat sehr nahezu denselben Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt wie die Dicarbonsäure und daher muss man, wenn sie selbst in beträchtlicher Menge der letzteren beigemengt ist, bei der Elementaranalyse doch die richtigen Zahlen erhalten, aber da sie einbasisch ist, wird bei den Metallbestimmungen in den Salzen sich ihre Gegenwart sofort durch einen erheblichen Ausfall bemerkbar machen. Die Eigenschaften der Dicarbonsäure und ihrer Salze gestatten eine Reinigung durch Krystallisation nicht und durch langes Behandeln mit siedendem Wasser und siedendem Alkohol wurde die Säure nicht reiner. Es musste deshalb versucht werden, die beigemengte Aminsäure vollständig in die zweibasische Säure umzuwandeln. Zu dem Zweck wurde die direct erhaltene Säure in einem grossen Ueberschuss von Kalilauge gelöst und

die Lösung in einer Silberschale wiederholt auf ein sehr kleines Volumen eingedampft. Die darauf wieder abgeschiedene Säure war rein und lieferte reine Salze.

Versuche, die Bildung der Amide durch Erhitzen der Cyanverbindung mit alkoholischem Kali in zugeschmolzenen Röhren auf höhere Temperatur zu verhindern, ergaben nicht das gewünschte Resultat.

Besser läßt sich das Cyanid durch 12stündiges Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 180° zersetzen, aber auch in diesem Falle ist es gut, die gebildete Säure nachher noch durch Abdampfen mit Kalilauge zu reinigen.

Die reine Diphenyldicarbonsäure wird aus den Lösungen ihrer Alkalisalze durch Salzsäure in dicken weissen Flocken gefällt. Sie kann mit siedendem Wasser ohne erheblichen Verlust ausgewaschen werden und bildet nach dem Trocknen ein weisses amorphes Pulver, welches der Terephtalsäure täuschend ähnlich und wie diese in siedendem Wasser und siedendem Alkohol, in Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und allen gewöhnlichen Lösungsmitteln fast vollständig unlöslich ist. Sie schmilzt nicht, sublimirt nicht und zersetzt sich erst bei sehr hoher Temperatur.

0,2070 Grm. gaben $0,5277 \text{ CO}_2 = 0,14292 \text{ C}$, und $0,0807 \text{ H}_2\text{O} = 0,00897 \text{ H}$.

	Berechnet	Gefunden
C^{14}	168 69,42	69,52
H^{10}	10 4,18	4,33
O^4	64 26,55	
	242 100,00	

Die Salze der Diphenyldicarbonsäure sind mit Ausnahme der Alkalisalze fast sämtlich in Wasser unlöslich.

Diphenyldicarbonsaures Baryum $\text{C}^{14}\text{H}^8\text{O}^4\text{Ba}$ ist ein weisser körniger, auch in siedendem Wasser fast unlöslicher Niederschlag. Das über Schwefelsäure getrocknete Salz ist wasserfrei.

0,2908 Grm. gaben 0,1808 SO^4Ba = 0,10601 Ba.

	Berechnet		Gefunden
$\text{C}^{14}\text{H}^8\text{O}^4$	240	63,66	
Ba	137	36,34	36,45
	377	100,00	

Diphenyldicarbonsaures Calcium $\text{C}^{14}\text{H}^8\text{O}^4\text{Ca}$ gleicht in allen seinen Eigenschaften dem Baryumsalz vollständig und ist wie dieses nach dem Trocknen über Schwefelsäure wasserfrei.

0,1968 Grm. gaben 0,0944 SO^4Ca = 0,02776 Ca.

	Berechnet		Gefunden
$\text{C}^{14}\text{H}^8\text{O}^4$	240	85,72	
Ca	40	14,28	14,11
	280	100,00	

Diphenyldicarbonsaures Silber $\text{C}^{14}\text{H}^8\text{O}^4\text{Ag}^2$. Salpetersaures Silber erzeugt in der neutralen Lösung des Ammoniumsalzes einen weissen körnigen Niederschlag, der sich beim Kochen mit Wasser zusammenballt und in siedendem Wasser etwas löslich ist.

I. 0,1508 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,2047 CO^2 = 0,05583 C, und 0,0275 H^2O = 0,00305 H.

II. 0,1773 Grm. hinterliessen beim Glühen 0,0836 Ag.

	Berechnet		Gefunden
C^{14}	168	36,84	37,02
H^8	8	1,76	1,02
O^4	64	14,04	—
Ag^2	216	47,36	47,15
	456	100,00	

In der verdünnten neutralen Lösung des diphenyldicarbonsauren Ammoniums erzeugt schwefelsaures Magnesium keinen Niederschlag; schwefelsaures Zink und salpetersaures Blei gaben weisse Niederschläge; Kupfervitriol giebt einen hellblauen, fast weissen Niederschlag; Eisenchlorid bewirkt eine hellgelbe Fällung.

Diphenyldicarbonsäure-Aethyläther $C_{12}H_8 \begin{matrix} \diagup CO-OC^2H^5 \\ \diagdown CO-OC^2H^5 \end{matrix}$

Diese Verbindung läßt sich nicht durch Behandeln der in absolutem Alkohol suspendirten Säure mit Salzsäuregas bereiten. Wegen ihrer vollständigen Unlöslichkeit in Alkohol bleibt die Säure dabei ganz unverändert. Leicht erhält man den Aether aber durch Erwärmen des trockenen Silbersalzes mit Jodäthyl in zugeschmolzenen Röhren im Wasserbade und Ausziehen des Productes mit heissem Alkohol. Beim Erkalten dieser Lösung scheidet er sich in grossen farblosen platten Prismen ab, die in Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol wenig, in siedendem leicht löslich sind und constant bei 112° schmelzen.

0,2442 Grm. gaben 0,6479 CO_2 = 0,1767 C, und 0,1371 H_2O = 0,01523 H.

	Berechnet		Gefunden
C^{12}	216	72,48	72,36
H^1	16	6,04	6,28
O^4	64	21,48	—
	298	100,00.	

Beim Erhitzen mit überschüssigem Kalk verhält sich die Diphenyldicarbonsäure wie die Monocarbonsäure. Sie spaltet sich glatt in Diphenyl und Kohlensäure, ohne dass Nebenproducte in nachweisbarer Menge auftreten. Das Product, welches in dem kälteren Theil der Röhre rasch erstarrte, war ganz farblos und besaß direct den richtigen Schmelzpunkt und alle anderen Eigenschaften des Diphenyls.

Ein Versuch, die Dicarbonsäure in ähnlicher Weise wie die Monocarbonsäure mittelst Chromsäure zu oxydiren, scheiterte an ihrer vollständigen Unlöslichkeit in Eisessig.

Von der isomeren Diphenensäure aus Phenanthren ist die Diphenyldicarbonsäure in allen ihren Eigenschaften verschieden und es ist interessant, dass diese Verschiedenheiten fast vollständig derselben Art sind, wie die zwischen der Terephthal-

säure, mit welcher die Diphenyldicarbonsäure überhaupt die größte Aehnlichkeit zeigt, und den isomeren Säuren, besonders der Isophtalsäure. Es ist außerordentlich wahrscheinlich, daß beide Säuren das Gemeinsame haben, daß in jedem der beiden Benzolringe je eine Carboxylgruppe enthalten ist, und wenn das Verhalten der Diphensäure — namentlich ihr Uebergang in Diphenylenketon — zu der Annahme berechtigt, daß die Carboxylgruppen sich zu der Verbindungsstelle der beiden Benzolringe in der Orthostellung befinden, so ist es andererseits ebenfalls sehr wahrscheinlich, daß sie in der Diphenyldicarbonsäure zu dieser Stelle beide in der Parastellung stehen.

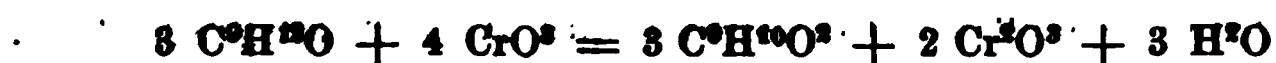
2. Ueber den normalen Phenylpropylalkohol und das -Allylbenzol; von *Leopold Rügheimer*.

Vor längerer Zeit hatte Herr Rud. Krügener im hiesigen Laboratorium das Studium der Producte begonnen, welche sich aus dem Zimmtalkohol durch Einwirkung von Wasserstoff im Entstehungszustand bilden. Er hatte bei dieser Reaction einen flüssigen Alkohol und daneben eine kleine Menge eines Kohlenwasserstoffs erhalten, der die Zusammensetzung C^9H^{10} besaß und sich mit Brom direct und ohne Austritt von Wasserstoff zu einer krystallinischen Verbindung vereinigte. Da Herr Krügener sich genöthigt sah, diese Untersuchung bald nach ihrem Beginn abubrechen, habe ich auf Veranlassung von Prof. Fittig sie wieder aufgenommen.

Meine ersten Versuche wurden mit einem Zimmtalkohol ausgeführt, den ich durch fractionirte Destillation aus käuflichem Zimmtalkohol abgeschieden hatte. Er siedete zwischen 250 und 260°, erstarrte in einem kalten Ranne vollständig, schmolz aber bei gewöhnlicher Zimmertemperatur wieder und

war demnach noch mit einer kleinen Menge eines anderen Körpers verunreinigt, von welchem ich ihn ohne grossen Verlust nicht befreien konnte. Dieser Alkohol wurde mit ziemlich viel Wasser übergossen und mehrere Tage im siedenden Wasserbade am Rückflusskühler mit Natriumamalgam behandelt. Dann wurde die Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt, der Aether im Wasserbade abdestillirt und der Rückstand der fractionirten Destillation unterworfen. Dabei zeigte es sich, daß, wie auch Krügener beobachtet hatte, im Wesentlichen zwei Körper entstanden waren, von denen der eine, in kleinerer Menge gebildete, zwischen 160° und 170° überging, während das Hauptproduct nach wenigen Destillationen constant bei 234° bis 235° siedete. Die letztere Verbindung bildete eine vollkommen farblose, wasserhelle, dicke Flüssigkeit von schwachem eigenthümlichem Geruch. In einer Kältemischung wurde sie nur noch dickflüssiger, aber erstarrte weder, noch schied sie einen festen Körper ab. Sie war demnach kein Zimmtalkohol und konnte nicht wohl etwas Anderes sein, als Phenylpropylalkohol $C^6H^5-CH^2-CH^2-CH^2-OH$, gebildet durch Anlagerung von zwei Wasserstoffatomen an das Molecül des Zimmtalkohols $C^6H^5-CH=CH-CH^2-OH$. Da die procentische Zusammensetzung dieser beiden Alkohole nur wenig von einander differirt und die neue Verbindung nur sehr schwierig von den letzten Spuren von Wasser befreit werden konnte, schien mir das Studium der Oxydationsproducte viel geeigneter zu sein, um Aufschluß über die Natur derselben zu erhalten, als ihre Analyse. Wenn es gelang, sie glatt in Phenylpropionsäure (Hydrozimmtsäure) überzuführen, so dürfte es als bewiesen angesehen werden, daß die Hauptreaction in der angenommenen Weise verlaufen war. Da aber die Phenylpropionsäure selbst leicht zu Benzoësäure oxydirt wird, mußte der Oxydationsversuch sehr vorsichtig ausgeführt, und namentlich ein Ueberschuss des Oxydationsmittels sorgfältig vermieden

werden. In einem solchen Falle ist die reine krystallisirte Chromsäure wohl das einzig anwendbare Oxydationsmittel. Der Versuch wurde so ausgeführt, daß etwa 2 Grm. des flüssigen Alkohols in wenig Eisessig gelöst und in diese Lösung ganz allmählig etwas weniger als die nach der Gleichung



berechnete Quantität Chromsäure in sehr kleinen Portionen eingetragen wurde, mit der Vorsicht, daß erst dann eine neue Menge Chromsäure zugesetzt wurde, wenn die in der Lösung befindliche ganz zersetzt war. Die Reaction wurde durch Rühren mit einem Glasstabe befördert, aber jede Temperaturerhöhung anfänglich vermieden und nur ganz zuletzt wurde kurze Zeit gelinde erwärmt. Dann wurde die grüne Flüssigkeit mit Wasser verdünnt und mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren des Aethers blieb eine Flüssigkeit zurück, welche die gebildete Säure, unveränderten Alkohol und Essigsäure enthielt. Diese wurde mit Sodalösung bis zur alkalischen Reaction versetzt, filtrirt und zur Entfernung des aufgelösten Alkohols einige Zeit gekocht, oder, was sich bei späteren Versuchen als praktischer erwies, mit Aether ausgeschüttelt und darauf mit wenig Salzsäure angesäuert. Es schied sich eine flüssige Säure in schwach gelblich gefärbten Öeltropfen ab, die beim Rühren bald erstarrten. Durch Umkrystallisiren aus Wasser konnte sie sehr leicht gereinigt werden. Dabei schied sie sich anfangs auch wieder flüssig ab, aber die Tröpfchen erstarrten momentan auf Zusatz einer kaum sichtbaren Spur der festen Säure und in der darüber stehenden wässerigen Lösung begann sofort die Abscheidung langer völlig farbloser Nadeln. Die auf diese Weise erhaltene Säure besaß alle Eigenschaften, die Erlenmeyer von der reinen Phenylpropionsäure angiebt. Ihr Schmelzpunkt war vollkommen constant. Bei 47° zeigte die Probe noch keine Spur von beginnender Schmelzung, aber schon bei 47°,5

war sie vollkommen flüssig. Reine nach Erlenmeyer's Angaben bereitete Phenylpropionsäure verhielt sich vollkommen ebenso.

Nachdem durch diesen vorläufigen Versuch festgestellt war, daß das bei 235° siedende Product der Einwirkung von Wasserstoff auf Zimmtalkohol aus Phenylpropylalkohol bestand, war es zum genaueren Studium erforderlich, zunächst eine größere Menge desselben zu bereiten. Dieser Mühe wurde ich durch eine andere Beobachtung überhoben. Bei der Abscheidung des reinen Zimmtalkohols aus dem käuflichen Alkohol durch fractionirte Destillation hatte sich in dem Gefäß, welches das zwischen 233 und 236° Uebergehende enthielt, nach und nach eine sehr beträchtliche Quantität von Flüssigkeit angesammelt. Diese Fraction übertraf alle anderen zwischen je drei Graden aufgefangenen so sehr, daß der in ihr enthaltene Körper nothwendig der Hauptbestandtheil des käuflichen Zimmtalkohols sein mußte. Der Siedepunkt dieser Fraction aber fiel vollständig mit dem des Phenylpropylalkohols zusammen und in ihren Eigenschaften glich sie diesem so vollständig, daß ihre Identität damit außerordentlich wahrscheinlich war. Nachdem die fractionirte Destillation noch einige Male wiederholt war, ging fast die ganze Menge dieser und der nächst niedrigeren und nächst höheren Fractionen constant bei 235° über.

Die Analyse dieses Körpers ergab die folgenden Zahlen:

I. $0,3084$ Grm. gaben $0,8918$ CO_2 = $0,24822$ C, und $0,2447$ H_2O = $0,0272$ H.

II. $0,2112$ Grm. gaben $0,6116$ CO_2 = $0,1668$ C, und $0,1652$ H_2O = $0,01836$ H.

	Berechnet		Gefunden	
	I.	II.	I.	II.
C ^o	108	79,41	78,87	78,99
H ¹²	12	8,82	8,82	8,70
O	16	11,77	—	—
	136	100,00.		

Noch sicherer als durch diese Analysen wurde die Identität dieser Verbindung mit dem aus Zimmtalkohol bereiteten Phenylpropylalkohol dadurch erkannt, daß sie sich bei einem in der oben beschriebenen Weise ausgeführten Oxydationsversuch durchaus diesem gleich verhielt und dasselbe Product lieferte. Auch in diesem Falle war die Phenylpropionsäure nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser vollkommen rein. Von einer selbst nur spurenweisen Bildung irgend einer andern Säure konnte durchaus Nichts wahrgenommen werden. Da ich bei diesem Versuch eine ziemliche Quantität von Phenylpropionsäure erhielt, habe ich zur vollständigen Sicherheit auch noch das Calciumsalz dargestellt und dieses analysirt. Das Salz krystallisirte in prachtvollen, sternförmig gruppirten Nadeln.

0,2168 Grm. des über Schwefelsäure getrockneten Salzes verloren bei 135° 0,0153 Wasser und gaben 0,0329 CaO = 0,0235 Ca.

	Berechnet		Gefunden
(C ⁹ H ⁹ O ³) ²	298	81,65	—
Ca	40	10,96	10,84
1½ H ² O	27	7,39	7,06
	365	100,00.	

Erlenmeyer nimmt in dem phenylpropionsauren Calcium 2 Mol. Krystallwasser an. Fittig und Kiesow *) dagegen fanden in dem Calciumsalz der synthetisch bereiteten Phenylpropionsäure nur 1½ Mol. Wasser und mit ihrer Analyse stimmt die obige genau überein. Uebrigens fand auch Erlenmeyer 1 pC. Wasser weniger als seine Formel verlangt.

Der Phenylpropylalkohol bildet ein dickflüssiges, vollkommen farbloses, das Licht stark brechendes Liquidum von 1,008 spec. Gewicht bei 18°. In Wasser ist er etwas löslich, mit

*) Diese Annalen 156, 250.

Alkohol, Aether und Essig fast in jedem Verhältniss mischbar. Er siedet constant bei 235° (nicht corrigirt) und erstarrt bei -18° nicht.

Der Phenylpropylalkohol ist im Storax jedenfalls wie der Zimmtalkohol als zusammengesetzter Aether, wahrscheinlich als Zimmtsäureäther enthalten. Die Thatsache, dass in unserm käuflichen Zimmtalkohol, welcher aus der Fabrik von Dr. Marquart in Bonn bezogen war, dieser Alkohol weitaus den Hauptbestandtheil bildete, machte es einigermaßen auffallend, dass er nicht schon bei den vielen früheren Untersuchungen des Storax aufgefunden war. Die Ursache liegt zum Theil darin, dass er allerdings beobachtet, aber für Zimmtalkohol oder eine isomere Modification desselben gehalten wurde; denn das, was von einigen Chemikern früher als flüssige Modification des Styrons bezeichnet wurde, war unzweifelhaft Phenylpropylalkohol oder ein Gemenge desselben mit Zimmtalkohol. Ziemlich rein scheint Scharling*) diesen Alkohol unter den Händen gehabt zu haben. Sein Styracon, welches allgemein von den Chemikern für unreinen Zimmtalkohol gehalten wurde, obwohl er selbst dasselbe ausdrücklich als verschieden von Toel's Styren bezeichnet hatte, bestand jedenfalls im Wesentlichen aus Phenylpropylalkohol. Er sagt darüber: „Das von mir zu verschiedenen Zeiten dargestellte Styracon kochte bei 230° und war ein wenig specifisch schwerer, als Wasser; es zeigte sich aber keine befriedigende Uebereinstimmung in den Resultaten der Elementaranalysen des aus verschiedenen Portionen Storax gewonnenen Styracons, doch fanden sich im Durchschnitt 79,6 pC. Kohlenstoff und 8,5 pC. Wasserstoff.“ Diese Durchschnittszahlen aber stimmen gut mit der Formel des Phenylpropylalkohols (79,4 pC.

*) Diese Annalen 97, 90.

Kohlenstoff und 8,8 pC. Wasserstoff) überein, und mit Ausnahme des Siedepunktes findet auch hinsichtlich der Eigenschaften keine erhebliche Differenz zwischen Scharling's und meinen Beobachtungen statt. In neuerer Zeit hat Laubenheimer *) sich mit den Körpern beschäftigt, welche neben Zimmtalkohol beim Verseifen des Storax entstehen. Es gelang ihm, aus den niedriger siedenden Antheilen Benzylalkohol abzuscheiden, aber bei der Untersuchung der zwischen 230 und 240° siedenden Körper war er nicht glücklicher, als seine Vorgänger. Er vermuthet darin einen Alkohol $C^9H^{12}O$, aber er hebt ausdrücklich hervor, dass seine Analysen keinen Schluss auf das Vorhandensein dieses Alkohols gestatten.

Essigsäure-Phenylpropyläther $C^9H^{11}O \cdot C^2H^3O$. Dieser Aether bildet sich unter ziemlich heftiger Reaction und Freiwerden von viel Wärme beim Vermischen des Alkohols mit überschüssigem Chloracetyl. Bei nachheriger Destillation geht der Aether vollständig zwischen 244 und 245° als eine schwach gelb gefärbte, fast geruchlose Flüssigkeit über, die viel dünnflüssiger als der Alkohol ist, aber durch Abkühlen auf -18° ebenso wenig wie dieser zum Erstarren gebracht werden konnte. In Wasser ist der Aether unlöslich.

0,2028 Grm. gaben 0,5551 $CO^2 = 0,15139$ C, und 0,145 $H^2O = 0,01611$ H.

	Berechnet		Gefunden
C^{11}	132	74,16	74,65
H^{14}	14	7,86	7,94
O^2	32	17,98	—
	178	100,00.	

Der *Benzoësäure-Aether*, durch Erwärmen des Alkohols mit überschüssigem Chlorbenzoyl und Behandeln des Productes mit kohlensaurem Natrium bereitet, wurde nur in Form einer dicken, bräunlich gefärbten Flüssigkeit erhalten.

*) Diese Annalen 164, 289.

Nachdem durch diese Versuche festgestellt war, daß der Hauptbestandtheil des käuflichen Zimmtalkohols Phenylpropylalkohol war, hatte mein erster Versuch, die Umwandlung des Zimmtalkohols durch Wasserstoffanlagerung in Phenylpropylalkohol, etwas an Sicherheit verloren, wenigstens war das Resultat nicht mehr ganz unanfechtbar, da der zu dem Versuche benutzte Zimmtalkohol nicht vollständig rein gewesen war, sondern wahrscheinlich noch etwas Phenylpropylalkohol enthalten hatte. Es war denkbar, daß der Zimmtalkohol sich in Allylbenzol und andere Producte zersetzt habe und der schliesslich erhaltene Phenylpropylalkohol schon von Anfang an vorhanden gewesen war. Die reichliche Ausbeute an Alkohol, welche ich bei diesem Versuche erhalten hatte, machte freilich diese Annahme unwahrscheinlich, aber es war immerhin von Wichtigkeit, den Versuch mit ganz reinem Zimmtalkohol zu wiederholen. Letzteren bereitete ich mir durch Verseifen von ganz reinem, schön krystallisirtem Styracin, welches in Uebereinstimmung mit den Angaben von Toel bei 44° schmolz. Das Resultat dieses Versuches war durchaus dasselbe, wie das des früheren. Ich erhielt eine kleine Menge eines bei 160 bis 170° siedenden Kohlenwasserstoffs und eine ansehnliche Quantität eines zwischen 234 und 237° siedenden Productes, dessen Identität mit dem Phenylpropylalkohol ich wieder durch die Bildung von Phenylpropionsäure bei der Oxydation mit unzweifelhafter Gewissheit erkannte.

Allylbenzol.

Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf den Zimmtalkohol entsteht in kleiner Menge aber regelmässig ein niedriger siedendes Nebenproduct, welches bei der ersten Destillation des Rohproductes hauptsächlich zwischen 160 und 170° übergeht; Durch ein- oder zweimalige Destillation über einer Spur metallischen Natriums läßt sich daraus ein reiner Kohlen-

wasserstoff abscheiden, der eine farblose, leicht bewegliche, das Licht stark brechende Flüssigkeit von angenehmem Geruch bildet und bei ungefähr 165° siedet. Eine genaue Siedepunktbestimmung konnte mit der kleinen Menge nicht ausgeführt werden.

Die von Krügener schon ausgeführte Analyse dieses Kohlenwasserstoffs hatte die Formel C^9H^{10} ergeben.

0,1725 Grm. gaben 0,576 CO_2 \equiv 0,1571 C, und 0,1844 H_2O \equiv 0,01493 H.

	Berechnet		Gefunden
C ⁹	108	91,52	91,07
H ¹⁰	10	8,48	8,65
	118	100,00	

Der neue Kohlenwasserstoff ist demnach homolog mit dem Styrol und muß, nach seiner Entstehung aus dem Zimmtalkohol als Allylbenzol $C^6H^5 \cdot C^3H^5 \equiv C^6H^5 \cdot CH=CH \cdot CH^3$ aufgefaßt werden. Die Gruppe C^3H^5 kann nicht wohl anders constituirt sein, da die Formel $C^6H^5 \cdot CH=CH \cdot CH^2 \cdot OH$ für den Zimmtalkohol als festgestellt angesehen werden darf und es wohl kaum einem Zweifel unterliegen kann, daß die Bildung des Kohlenwasserstoffs aus dem Alkohol auf einer einfachen Ersetzung der Hydroxylgruppe durch Wasserstoff beruht. Möglich freilich, aber jedenfalls sehr unwahrscheinlich ist es, daß zunächst durch Wasserstoffanlagerung Phenylpropylalkohol gebildet werde und dieser unter Wasserabspaltung den Kohlenwasserstoff liefert. Dann würde der Gruppe C^3H^5 eine andere Constitution zukommen. Es ist bekannt, daß die aromatischen Alkohole sich bei längerem Erwärmen mit alkoholischem Kali in Säure und Kohlenwasserstoff (der Benzylalkohol z. B. in Benzoësäure und Toluol) spalten, und man könnte annehmen, daß hier eine ähnliche Zersetzung stattfinde und die Bildung des Kohlenwasserstoffs auf Rechnung des aus dem Natriumamalgam gebildeten Natronhydrats zu setzen sei. Allein diese Annahme, welche schon dadurch

unwahrscheinlich gemacht wird, daß der Zimmtalkohol durch Erhitzen des Styracins mit höchst concentrirter Kalilauge bereitet wird und er dabei keine Zersetzung erleidet, wird vollständig widerlegt durch die von mir festgestellte Thatsache, daß bei der Reaction weder Zimmtsäure, noch Hydrozimmtsäure, noch überhaupt irgend eine aromatische Säure in nachweisbarer Menge entsteht. Es bleibt danach nur die Annahme übrig, daß der Wasserstoff im Entstehungszustand direct die Hydroxylgruppe des Alkohols eliminirt habe.

Allylbenzoldibromid. $C^6H^5Br^2 = C^6H^5-CHBr-CHBr-CH^3$.

Das Allylbenzol verbindet sich direct mit Brom. Jeder Tropfen Brom, den man in dasselbe hineinfallen läßt, verschwindet augenblicklich unter starkem Zischen. Kühlt man bei der Reaction gut ab und setzt man das Brom vorsichtig und nur so lange hinzu, bis die Farbe nicht mehr sofort verschwindet, so entwickelt sich keine Spur von Bromwasserstoffsäure und nach kurzer Zeit erstarrt die ganze Masse krystallinisch. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man die Verbindung rein.

I. 0,172 Grm. gaben 0,2452 $CO^2 = 0,06687 C$, und 0,0618 $H^2O = 0,00687 H$.

II. 0,1864 Grm. gaben 0,1833 $AgBr = 0,0780 Br$,

	Berechnet		Gefunden
C^6	108	38,85	38,88
H^{10}	10	3,60	3,99
Br^2	160	57,55	57,18
	278	100,00.	

Das Allylbenzoldibromid krystallisirt aus Alkohol in farblosen glänzenden Nadeln oder Blättern. In heißem Alkohol ist es sehr leicht, in kaltem wenig löslich. Es schmilzt constant bei $66^{\circ},5$ und kann bei vorsichtigem Erhitzen ohne Zersetzung sublimirt werden.

Ein eingehendes Studium dieses interessanten Kohlenwasserstoffs wurde durch die Schwierigkeit, größere Quantitäten desselben zu bereiten, verhindert.

3. Versuche zur Synthese des Allylbenzols; von Rudolph Fittig.

Wenn der in der vorstehenden Abhandlung beschriebene Kohlenwasserstoff, woran kaum zu zweifeln, nach der Formel $C^6H^5-CH=CH-CH^3$ constituirt ist, so muß er verschieden von dem eigentlichen Allylbenzol d. h. von dem Kohlenwasserstoff sein, der entstehen wird, wenn es gelingt die Allylgruppe in das Benzolmolecül einzuführen, denn dem so gebildeten Körper muß die Formel $C^6H^5-CH^2-CH=CH^2$ zukommen. Schon vor 8 Jahren (diese Annalen 141, 171) habe ich, jedoch ohne Erfolg, versucht, den letzteren Kohlenwasserstoff auf die gewöhnliche synthetische Weise aus Brombenzol und Jodallyl darzustellen. Seitdem und namentlich seit der zufälligen Entdeckung des oben beschriebenen Kohlenwasserstoffs habe ich viele, mannigfach modificirte, auf das gleiche Ziel gerichtete Versuche ausgeführt, aber alle ergaben ein negatives Resultat. Ein mit Aether verdünntes, sehr vollständig entwässertes Gemisch von Brombenzol und Bromallyl war nach achttägigem Stehen über metallischem Natrium noch ganz unverändert geblieben. Um die Reaction einzuleiten, setzte ich darauf eine sehr kleine Menge Essigäther hinzu. In der That begann die Reaction jetzt fast momentan, trotz guter Abkühlung wurde sie bald sehr heftig und nach kurzer Zeit war das Natrium in Bromnatrium verwandelt. Das darauf abdestillirte Product enthielt kein Allylbenzol, sondern bestand aus Diallyl, Benzol und einem erst über 300° siedenden bräunlich gefärbten Oel, welches durch abermalige Destillation nicht in einen niedriger siedenden Körper verwandelt werden konnte. Zwischen 100 und 200° gingen bei der Destillation des Rohproductes kaum einige Tropfen über.

Bei einem andern Versuche wurden die gemischten Bromüre mit Natrium und wenig Aether in einer zugeschmol-

zenen Röhre im Wasserbade erhitzt. Schon nach einigen Stunden war die Reaction beendigt. Das Product destillirte in diesem Falle fast vollständig unter 100° über und bestand nur aus Diallyl und Benzol.

Es wurde darauf das Natrium durch fein vertheiltes Silber ersetzt. Hier fand die Einwirkung schon beim Uebergießen mit den gemischten Bromüren unter Freiwerden von viel Wärme statt, aber sie erstreckte sich, auch wenn anfänglich sehr stark abgekühlt, dann die Röhre zugeschmolzen und im Wasserbade erwärmt wurde, ausschließlich auf das Bromallyl, welches in Diallyl überging, während das Brombenzol unangegriffen blieb.

Nicht glücklicher war Tollens, der auch vor Kurzem denselben Kohlenwasserstoff zu bereiten versucht hat. Diese Misserfolge sind um so auffälliger, als es Aronheim *) gelungen ist, aus Benzylchlorid und Jodallyl den homologen Kohlenwasserstoff zu erhalten.

In der letzten Zeit hat Chojnacki *) angegeben, daß er eine kleine Menge von Allylbenzol aus Benzol und Jod- oder Bromallyl nach der Reaction von Zincke erhalten habe. Den Siedepunkt fand er bei 155° . Wenn diese Beobachtungen richtig sind, so ist dadurch die Verschiedenheit von dem aus Zimmtalkohol entstehenden Kohlenwasserstoff bewiesen. Etwas auffallend ist es jedoch, daß der Siedepunkt dieses Allylbenzols nur um 9° höher liegen soll, als der des so ähnlich constituirten Styrols. Es ist zu wünschen, daß Chojnacki seinen Kohlenwasserstoff etwas genauer studiren möge.

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 5, 1068.

**) Compt. rend. 76, 1418.

4. Untersuchungen über die Constitution des Piperins und seiner Spaltungsproducte Piperinsäure und Piperidin;

von *Rud. Fittig* und *W. H. Mielck*.

Vierte Abhandlung.

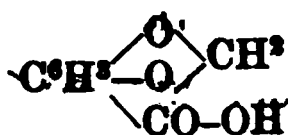
Ueber die Constitution der Piperinsäure.

In der dritten Abhandlung *) wurde durch synthetische Versuche der Beweis geliefert, daß die ersten Oxydationsproducte der Piperinsäure, das Piperonal und die Piperonylsäure, die Methylenäther des Protocatechualdehyds und der Protocatechusäure sind und ihnen also die Constitutionsformeln



Piperonal

und.



Piperonylsäure

zukommen. Versucht man hieraus einen Rückschluß auf die Constitution der Piperinsäure zu machen, so erscheint es zunächst im höchsten Grade wahrscheinlich, daß die Gruppe $\begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{O} \end{array} \text{CH}^2$ schon in der Piperinsäure fertig gebildet enthalten und demnach diese Säure gleichfalls ein Methylenäther ist; denn es läßt sich wohl nicht annehmen, daß die nur durch Sauerstoff mit dem Benzolrest verbundene Gruppe CH^2 im Piperonal als der Rest einer längeren, durch die Oxydation zerstörten Kohlenstoffkette zurückgeblieben ist. Eine solche Annahme würde im Widerspruch mit allen über die Oxydation von Kohlenstoffverbindungen bekannten Thatsachen stehen. Enthält die Piperinsäure aber schon die Gruppe $\begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{O} \end{array} \text{CH}^2$, so ist sie eine der Piperonylsäure ähnlich constituirte

*) Diese Annalen 168, 93.

Säure und von dieser nur darin verschieden, daß die Gruppe $\text{CO}\cdot\text{OH}$ nicht direct in den Benzolrest eingetreten, sondern durch eine längere Kohlenstoffkette mit diesem verbunden ist. Die Reaction bei der Oxydation ist dann durchaus dieselbe, wie bei allen aromatischen Verbindungen, die lange Kohlenstoffkette wird zerstört und nur das eine direct in das Benzol eingetretene Kohlenstoffatom bleibt als Carboxyl zurück. Für die Piperinsäure ergiebt sich somit die ~~reine~~ Formel:



in welcher nur noch die Constitution der Kette $\text{C}^6\text{H}_5\text{O}^2$ zu erforschen bleibt. Diese Kette $\text{C}^6\text{H}_5\text{O}^2$ aber ist der Rest einer in die Sorbinsäure-Reihe gehörenden Säure $\text{C}^6\text{H}_5\text{O}^2$, die entweder zwei Paare doppelt gebundener oder ein Paar dreifach gebundener Kohlenstoffatome enthalten muß. Nehmen wir an, daß diese Kette in möglichst normaler Weise constituiert sei, so ergiebt sich die Formel



welche das Verhalten der Piperinsäure bei allen Reactionen in völlig ungezwungener Weise und besser als jede andere Formel erklärt und welche durch die folgende Untersuchung, wenngleich nicht in unumstößlicher Weise bewiesen, doch in so hohem Grade wahrscheinlich gemacht wird, daß an ihrer Richtigkeit kaum noch gezweifelt werden kann.

Wenn der Piperinsäure diese Formel zukommt, so muß sie fähig sein, sich mit vier Atomen eines einwerthigen Elementes direct zu verbinden. Durch die Untersuchungen von Foster weiß man, daß die Piperinsäure sich direct mit Wasserstoff zu Hydropiperinsäure vereinigt, aber bei dieser Reaction nimmt sie nicht vier, sondern nur zwei Atome Wasserstoff auf und die Hydropiperinsäure zeigt durchaus das Verhalten einer gesättigten Säure, wenigstens hat sie nicht mehr die

Fähigkeit Wasserstoff aufzunehmen. Die Behandlung einer Säure mit Natriumamalgam ist aber kein geeignetes Mittel, den Sättigungsgrad zu erforschen. Die höheren Glieder der Acrylsäurereihe verbinden sich nicht mit Wasserstoff, die Sorbinsäure nimmt nicht, wie man vermuthen sollte, vier, sondern nur zwei Wasserstoffatome auf. Alle diese Säuren aber verbinden sich direct mit Brom und von diesem Elemente nehmen sie regelmäßig so viele Atome auf, als erforderlich sind, um bei allen Kohlenstoffatomen die einfache Bindung herzustellen. Es war anzunehmen, dass ein Gleiches auch bei der Piperinsäure und Hydropiperinsäure der Fall sein würde, und deshalb war es von Wichtigkeit, die Einwirkung von Brom auf diese Säuren eingehend zu studiren.

1. *Einwirkung von Brom auf die Piperinsäure.* Am Schlusse unserer ersten Abhandlung über diese Untersuchungen *) haben wir bereits einige Mittheilungen über die Einwirkung von Brom auf die Piperinsäure gemacht. Es gelang uns damals nicht, das directe Product der Reaction zu isoliren, aber ein quantitativer Versuch (a. a. O. Seite 51) zeigte uns, dass wenn man Piperinsäure in Aether suspendirt und unter Umrühren so lange Brom hinzusetzt, bis vollständige Lösung erfolgt ist, auf 1 Mol. Piperinsäure genau 2 Mol. Brom verbraucht werden. Die gut krystallisirenden neutralen Bromverbindungen, welche wir früher bei Gegenwart von Wasser und kohlensaurem Natrium erhielten, waren offenbar Zersetzungsproducte des ursprünglich gebildeten Körpers. Es war uns damals ganz unmöglich, uns über die chemische Natur dieser Körper irgend eine Ansicht zu bilden, ihr chemisches Verhalten schien so sehr mit ihrer durch zahlreiche Analysen festgestellten Zusammensetzung im Widerspruch zu

*) Diese Annalen 153, 47.

stehen, daß wir selbst die von uns aufgestellten Formeln für unzulässig halten mußten.

Bei unseren neueren Versuchen richteten wir zunächst unser Hauptaugenmerk darauf, das directe Product der Brom-
einwirkung zu isoliren. Es gelang uns dies leicht, als wir
statt des früher benutzten Aethers ganz reinen und vollständig
wasserfreien Schwefelkohlenstoff anwandten. 1 Mol. fein zer-
riebener Piperinsäure wurde in Schwefelkohlenstoff suspendirt
(die Piperinsäure ist nur wenig löslich in Schwefelkohlenstoff),
die Masse mit Eis abgekühlt und dann langsam und unter
häufigem Umschütteln aus einem mit Hahn versehenen Trichter
eine Lösung von 2 Mol. Brom in Schwefelkohlenstoff hinzu-
gesetzt. Während der ganzen Dauer der Operation entwickelte
sich keine Bromwasserstoffsäure. Das zugesetzte Brom wurde
beim Umschütteln jedesmal rasch absorbirt und nur ganz
zuletzt blieb die Flüssigkeit schwach gefärbt. Die Piperin-
säure verwandelte sich dabei vollständig in ein rein weißes,
in Schwefelkohlenstoff wenig lösliches Pulver, welches abfiltrirt,
mit Schwefelkohlenstoff gewaschen, bei gewöhnlicher Tem-
peratur getrocknet und analysirt wurde.

I. 0,2787 Grm. gaben 0,2745 CO_2 = 0,07486 C, und 0,050 H_2O
= 0,00555 H.

II. 0,2528 Grm. gaben 0,3539 AgBr = 0,15059 Br.

	Berechnet		Gefunden
C^{12}	144	26,77	26,86
H^{10}	10	1,86	1,99
Br^4	320	59,48	59,57
O^4	64	11,89	—
	538	100,00.	

Die Verbindung ist demnach ein Tetrabromid der Piperin-
säure. Dadurch ist bewiesen, daß in dem Molecul dieser
Säure noch Raum für die Aufnahme von vier einwerthigen
Atomen sein muß.

Die neue Verbindung bildet ein weißes, körnig-krystallinisches Pulver, welches für sich erhitzt bei 100° noch keine wesentliche Zersetzung erleidet, sich aber schwach gelblich färbt. Zwischen 160 und 165° schmilzt es unter Zersetzung und ziemlich stürmischer Gasentwicklung zu einem dickflüssigen braunen Liquidum. In Aether und Alkohol löst es sich schon in der Kälte leicht auf, aber es kann aus diesen Flüssigkeiten nicht umkrystallisirt werden. Die kalt bereitete ätherische Lösung hinterläßt beim freiwilligen Verdunsten eine durchsichtige, wasserhelle, zähe Masse, welche erst nach längerem Stehen wieder fest und krystallinisch wird. Die kalt bereitete alkoholische Lösung hinterläßt beim Verdunsten über Schwefelsäure eine mit einzelnen Krystallen durchsetzte zähe, amorphe, gelbliche, durchsichtige Masse, welche nach längerem Stehen undurchsichtig und fest wird, aber die Eigenschaft der ursprünglichen Verbindung, sich in verdünnter Natronlauge zu lösen, nicht mehr besitzt und demnach wahrscheinlich der Aether des Tetrabromids oder eines Zersetzungsproductes desselben ist.

Beim Uebergießen des Tetrabromids mit kalter verdünnter Natronlauge entsteht eine tiefbraune Lösung, welche im ersten Augenblick trübe erscheint, aber bald klar wird, nach kurzem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur den sehr charakteristischen angenehmen Geruch des Piperonals annimmt, dann farblose Oeltröpfchen abscheidet und beim Erwärmen oder beim Ausschütteln mit Aether reichliche Mengen von Piperonal liefert. Dieselbe Zersetzung erleidet die Verbindung beim Kochen mit kohlensaurem Natrium. Alles Brom tritt als Bromnatrium aus und mit den Wasserdämpfen verflüchtigt sich reines Piperonal.

Kaltes Wasser wirkt nicht, oder wenigstens nur äußerst langsam auf das Tetrabromid ein. Erwärmt man es aber mit Wasser, so bläht es sich zuerst stark auf und verwandelt

sich, sobald das Wasser in's Sieden geräth, in ein dickes, hellgelbes Oel, welches sich am Boden des Gefäßes in einzelnen Tropfen absetzt. Nachdem das Wasser etwa 5 Minuten gekocht hatte, wurde erkalten lassen. Die Oeltropfen erstarrten vollständig zu sehr harten, gelbgefärbten, halbkugelförmigen Massen, und die davon abgegossene farblose Flüssigkeit enthielt eine beträchtliche Menge freier Bromwasserstoffsäure. Um das feste Zersetzungsproduct, welches in kohlensaurem Natrium in der Kälte ganz unlöslich war und demnach keine sauren Eigenschaften mehr besaß, in reinem Zustande zu erhalten, wurde es in warmem Alkohol gelöst und die Lösung mit so viel Wasser versetzt, daß noch keine bleibende Trübung eintrat. Beim Stehen schieden sich zuerst kleine braune Tröpfchen einer zähen klebrigen Substanz, darauf könickrystallinische harte weiße Massen in reichlicher Menge ab. Durch Erwärmen mit wenig Alkohol läßt sich die amorphe klebrige Substanz leicht von den schwerer löslichen Krystallkörnern trennen. Krystallisirt man die letzteren darauf noch einige Male aus wasserhaltigem Alkohol um, so erhält man sehr schöne, farblose, glänzende Prismen, die in kaltem Alkohol wenig löslich sind und bei 136° schmelzen.

Dieselbe Verbindung entsteht auch aus dem Tetrabromid beim Behandeln mit kohlensaurem Natrium in der Kälte. Fügt man zu dem mit Wasser übergossenen Tetrabromid eine Lösung von kohlensaurem Natrium bis zur stark alkalischen Reaction, so scheint es im ersten Augenblick, als ob es sich unter lebhafter Kohlensäureentwicklung auflöse, aber die Flüssigkeit bleibt milchig trübe und scheidet nach wenig Augenblicken, rasch beim Umrühren dicke käsige Flocken ab, welche sich bald zu einem körnigen, dichten, weißen Niederschlag am Boden des Gefäßes vereinigen. Die von diesem Niederschlag abfiltrirte braungefärbte Flüssigkeit enthält viel Bromnatrium, aber nur wenig organische Substanz; auf Zusatz

von Säuren scheidet sie einen geringen braunen harzigen Niederschlag ab und beim Kochen liefert sie eine kleine Menge Piperonal. Der grösste Theil des Tetrabromids ist in den weissen, in dem überschüssigen kohlensauren Natrium unlöslichen Körper verwandelt. Wird dieser nach dem Auswaschen mit Wasser in derselben Weise wie das mit siedendem Wasser erhaltene Product gereinigt, so beobachtet man durchaus die nämlichen Erscheinungen und erhält schliesslich dieselben schönen farblosen, bei 136° schmelzenden Prismen.

Dieses Zersetzungsproduct des Tetrabromids ist identisch mit der einen von den beiden Verbindungen, welche in unserer ersten Abhandlung (S. 54) beschrieben sind. Wir erhielten diesen Körper damals direct aus der Piperinsäure durch successive Einwirkung von Brom und kohlensaurem Natrium bei Gegenwart von Wasser und Aether, also auf dieselbe Weise wie jetzt. Der einzige Unterschied besteht darin, dass wir bei unseren neueren Versuchen die beiden Reactionen, durch welche er sich bildet, getrennt vor sich gehen liessen. Handelt es sich darum, rasch eine grössere Menge dieses Körpers zu erhalten, so ist das auf S. 52 unserer ersten Abhandlung genau beschriebene Verfahren das geeignetste.

Hinsichtlich der Eigenschaften haben wir unseren früheren Angaben Nichts hinzuzusetzen.

Die Zusammensetzung dieser Verbindung wurde durch eine grosse Anzahl von Analysen festgestellt.

I. 0,3015 Grm. gaben $0,421 \text{ CO}_2 = 0,11482 \text{ C}$, und $0,0613 \text{ H}_2\text{O} = 0,00681 \text{ H}$.

II. 0,3436 Grm. gaben $0,3411 \text{ AgBr} = 0,14515 \text{ Br}$.

III. 0,1936 Grm. gaben $0,1925 \text{ AgBr} = 0,08192 \text{ Br}$.

IV. 0,133 Grm. gaben $0,132 \text{ AgBr} = 0,05617 \text{ Br}$.

	Berechnet		Gefunden						
			I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
C^{12}	144	38,30	38,08	—	—	—	38,16	38,33	38,24
H^1	8	2,13	2,26	—	—	—	2,09	2,09	2,16
Br^2	160	42,55	—	42,24	42,31	42,27	—	—	—
O^8	64	17,02	—	—	—	—	—	—	—
	376	100,00.							

Die zu Analysen I. und II. angewandte Verbindung war nach dem in unserer ersten Abhandlung beschriebenen Verfahren bereitet; die zu Analyse III. durch Zersetzung von reinem Tetrabromid mit siedendem Wasser und die zu Analyse IV. durch Zersetzung von reinem Tetrabromid mit kohlensaurem Natrium erhalten. Die Versuchszahlen zu den Analysen V. bis VII. finden sich auf S. 55 unserer ersten Abhandlung.

Nach dem übereinstimmenden Resultat dieser Analysen kann es keinem Zweifel unterliegen, daß die Verbindung nach der Formel $C^{12}H^8Br^2O^4$ zusammengesetzt ist. Diese Formel kommt der Dibrompiperinsäure zu, deren Bildung aus dem Piperinsäuretetrabromid mit kohlensaurem Natrium leicht verständlich wäre: $C^{12}H^{10}Br^4O^4 = C^{12}H^8Br^2O^4 + 2 BrH$, allein mit der Dibrompiperinsäure hat die neue Verbindung nur die Zusammensetzung gemeinsam. Sie muß ganz anders constituirt sein, denn sie ist keine Säure. In kohlensaurem Natrium ist sie bei gewöhnlicher Temperatur ganz unlöslich, ja selbst ziemlich conc. Kalilauge läßt sie in der Kälte anfänglich ganz unverändert. Bei ihrer Bildung aus dem Tetrabromid scheidet sie sich aus einer Flüssigkeit ab, die von überschüssigem kohlensaurem Natrium stark alkalisch ist. Ein Körper mit solchen Eigenschaften ist augenscheinlich keine Säure. In ungezwungener Weise ergiebt sich die Constitution des neuen Körpers aus seinen Zersetzungen. Die wichtigste davon, über welche wir in unserer ersten Abhandlung schon berichtet haben, ist die, welche bei ganz gelindem Erwärmen mit Kalilauge und beim Kochen mit kohlensaurem Natrium stattfindet. Dabei tritt vollständige Spaltung unter Bildung von Piperonal ein. Wir hielten es für nöthig, diese Reaction genauer zu studiren und durch quantitative Versuche zu ermitteln, ob bei dieser Behandlung das Brom vollständig in Brommetall übergeht, in welchem quantitativen Verhältniß das gebildete

Piperonal zu der ursprünglichen Verbindung steht und was außerdem gebildet wird.

Zu dem Zwecke wurden 1,0078 Grm. der reinen Bromverbindung mit einer Lösung von 2,3 Grm. kohlensaurem Natrium ungefähr in 70 Grm. Wasser drei Stunden am Rückflusskühler erhitzt und nach dem Erkalten die Lösung fünfmal nach einander mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherischen Lösungen hinterließen beim Verdunsten 0,3306 Grm. reines Piperonal = 32,8 pC. Die vom Piperonal befreite Flüssigkeit wurde darauf mit Salpetersäure angesäuert. Es schied sich eine geringe Menge eines braunen, amorphen, flockigen Niederschlags ab, welcher auf einem gewogenen Filtrum abfiltrirt und bei 100° getrocknet 0,023 Grm. wog, also nur 2 pC. von der ursprünglichen Substanz betrug. Aus dem Filtrat fällte salpetersaures Silber 1,0045 Grm. Bromsilber, entsprechend 0,4274 Grm. oder 42,40 pC. Br.

Durch diesen Versuch ist bewiesen, daß alles Brom als Bromnatrium austritt (die Formel verlangt 42,55 pC. Brom), und daß je ein Mol. der Bromverbindung 1 Mol. Piperonal liefert. Unter dieser Voraussetzung hätten 39,8 pC. Piperonal entstehen müssen. Daß nur 32,8 pC. gefunden wurden, erklärt sich leicht, wenn man bedenkt, daß es wohl kaum möglich ist, einer wässerigen Lösung einen Körper durch Schütteln mit Aether vollständig zu entziehen und daß das Piperonal ein mit Wasserdämpfen sehr leicht flüchtiger Körper ist.

Ueber die Frage, was aus dem Kohlenstoff wird, der sich bei dieser Reaction abspaltet, haben wir weder durch diesen noch durch andere Versuche bestimmten Aufschluß erhalten. Die sehr geringe Menge des oben erwähnten harzigen Niederschlags kommt hierbei nicht in Betracht, sie verdankt ihre Bildung offenbar einer untergeordneten secundären Reaction. Die Entstehung anderer organischen Verbindungen, namentlich von Essigsäure und Oxalsäure, haben wir bei mehr-

facher Prüfung nicht nachweisen können. Sehr wahrscheinlich entweicht ein großer Theil dieses Kohlenstoffs in Form von Kohlensäure.

Dieselbe Zersetzung wie diese Bromverbindung erleidet, wie oben bereits erwähnt, das Piperinsäuretetrabromid bei gleicher Behandlung. Die Bromverbindung $C^{12}H^8Br^2O^4$ ist demnach als ein intermediäres Zersetzungsproduct des Tetrabromids bei der Einwirkung der Alkalien aufzufassen. Es ist uns gelungen, die weitere Zersetzung vor ihrem Ende noch einmal zu sistiren und ein anderes, bromärmeres Product zu isoliren.

4 Gm. der Verbindung $C^{12}H^8Br^2O^4$ wurden in sehr fein gepulvertem Zustande mit 250 CC. Wasser zum Sieden erhitzt, dann 50 CC. einer siedend heißen 25procentigen Sodaauslösung hinzugesetzt, die Flüssigkeit 2 Minuten lang im Sieden gehalten und dann durch Eingießen in ein mit Eis umgebenes Gefäß rasch abgekühlt. Bei dieser Behandlung bleibt in der Regel eine kleine Menge der ursprünglichen Bromverbindung unangegriffen und kann durch Abfiltriren wiedergewonnen werden, ein anderer Theil zersetzt sich vollständig unter Bildung von Piperonal, welches aus dem Filtrat von der unzersetzten Verbindung durch Ausschütteln mit Aether gewonnen wird, die Hauptmenge aber geht in einen Körper über, welcher in der alkalischen Flüssigkeit gelöst bleibt. Säuert man diese mit Schwefelsäure an, so scheidet sich anfänglich nur ein geringer brauner amorpher Niederschlag ab, den man durch sofortige Filtration entfernt. Aus dem Filtrate davon setzt sich beim Stehen die neue Verbindung allmählig in kleinen Krystallen ab. Man kann sie auch dem sauren Filtrat direct durch Ausschütteln mit Aether entziehen. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol läßt sie sich sehr leicht vollständig reinigen. Bei mehreren Versuchen erhielten wir aus 100 Th. der angewandten Bromverbindung durchschnittlich 42

Th. der neuen Verbindung und 14 Th. Piperonal. Die Analyse ergab für den neuen Körper die Formel $C^{12}H^9BrO^5$.

I. 0,2605 Grm. gaben $0,4364 CO^2 = 0,11902 C$, und $0,0738 H^2O = 0,00809 H$.

II. 0,3665 Grm. gaben $0,2201 AgBr = 0,09361 Br$.

III. 0,2399 Grm. gaben $0,144 AgBr = 0,06128 Br$.

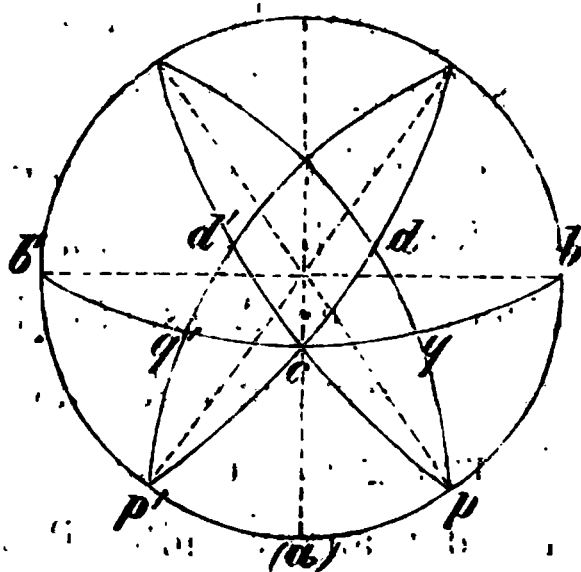
	Berechnet		Gefunden		
			I.	II.	III.
C ¹²	144	46,00	45,69	—	—
H ⁹	9	2,88	3,11	—	—
Br	80	25,56	—	25,54	25,54
O ⁵	80	25,56	—	—	—
	313	100,00.			

Die neue Verbindung krystallisirt aus Alkohol, besonders beim freiwilligen Verdunsten der Lösung, in gut ausgebildeten farblosen oder schwach gelblichen glänzenden durchsichtigen Krystallen, welche bei $131^{\circ},5$ bis 132° schmelzen. Sie ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in heißem schwer löslich. Aus der bei Siedehitze gesättigten Lösung scheidet sie sich beim Erkalten unverändert in kleinen, harten, gelblichen Krystallen ab. In heißem Alkohol ist sie sehr leicht, in kaltem und in Aether schwerer löslich. Von letzterem erfordert sie bei 10° 100 Theile zur Lösung.

Herr Prof. Reusch, welcher die Güte hatte, die Verbindung krystallographisch zu untersuchen, theilt uns darüber folgendes mit:

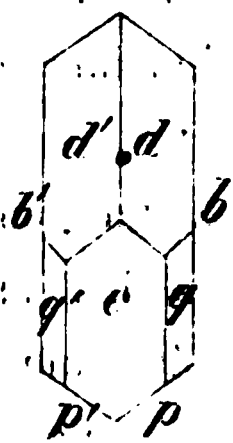
„Die Krystalle sind monoklin; an dem rhombischen Prisma pp' mit der Schiefendfläche c sind die scharfen Kanten durch Flächen bb' weggenommen, längs welcher zugleich alle Krystalle tafelförmig ausgebildet sind. Die zwischen bb' und c lie-

Figur 1,



genden rechtwinkligen Kanten sind häufig durch ein Flächenpaar qq' aus der Zone bc abgestumpft; endlich ist auf die spitzige vordere Ecke des schiefen rhombischen Prismas ein Flächenpaar dd' aufgesetzt.

Figur 2.



Die Fläche d liegt in den Zonen pq , $p'c$; ebenso d' in pc , $p'q'$. Wählt man daher die Flächen b , c , p , q der Reihe nach die Symbole (010) , (001) , (110) , (011) , und daher für p' $(\bar{1}10)$, q' $(0\bar{1}1)$, so erhält man für d die Indices (112) und für d' $(\bar{1}\bar{1}2)$.

Der stumpfe Winkel des Prisma's pp' gemessen an a ist $110^{\circ}9'$; der Winkel des Paares qq' gemessen über c , $87^{\circ}36'$; ferner der Winkel zwischen p oder p' und c , $113^{\circ}38'$. Aus diesen drei Winkeln berechnet sich der Winkel zwischen den in der Symmetrieebene liegenden Axen a und c zu $119^{\circ}16' = 180^{\circ} - 60^{\circ}44'$, und das Verhältniß der drei Axen:

$$a : b : c = 0,8005 : 1 : 1,1954.$$

Die Ebene der optischen Axen fällt wie beim Gyps in die Symmetrieebene; um die Ringsysteme zu sehen muß daher der Krystall mit flüssigem Terpentin in ein Glasröhrchen so gebracht werden, daß die Normale der Flächen bb' mit der Achse des Röhrchens zusammenfällt. Durch Drehen desselben in Korklagern findet man alsdann im Polarisationsinstrument die Ringe.

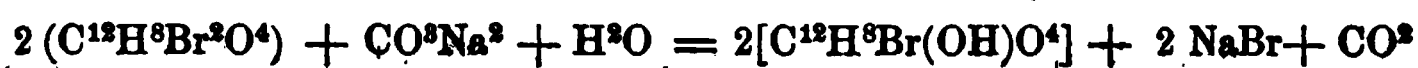
Hinsichtlich seines chemischen Verhaltens gleicht dieser Körper fast vollständig der Bromverbindung $C^{12}H^8Br^2O^4$. Er besitzt ebenfalls keine sauren Eigenschaften. Kohlensaures Natrium läßt ihn in der Kälte unverändert; auch freie Natronlauge wirkt anfänglich nicht darauf ein, läßt man ihn aber damit mehrere Stunden stehen, so färbt er sich erst roth und

löst sich dann allmählig mit rothgelber Farbe. Dabei tritt der Geruch nach Piperonal auf. Beim Erwärmen mit kohlensaurem Natrium oder Natronlauge verflüchtigt sich sofort Piperonal.

Die Beziehungen, in welchen dieser Körper zu der Bromverbindung steht, aus welcher er sich bildet, ergeben sich aus seiner Zusammensetzung von selbst. Er unterscheidet sich von dieser nur dadurch, daß er anstatt des einen Bromatoms die Hydroxylgruppe enthält. Trotz dieser einfachen Beziehung aber ist seine Bildung von hohem Interesse, weil sie uns einen klaren Einblick in die Natur dieser merkwürdigen Körper gestattet. Es ist unmöglich, daß der chemische Proceß, welcher bei dem Uebergang der ersten Bromverbindung in die zweite stattfindet, einfach nach der Gleichung



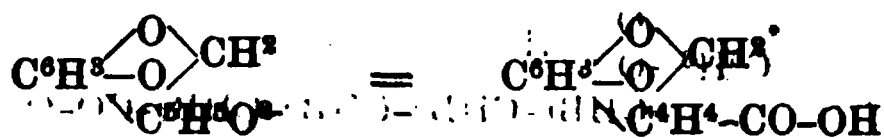
oder



erfolgt. Wäre dieses der Fall, so müßte sich der neue Körper, welcher in kohlensaurem Natrium unlöslich ist, beim Abkühlen der Flüssigkeit abscheiden oder dieser wenigstens durch Ausschütteln mit Aether entzogen werden können. Beides geschieht nicht. Aether entzieht der alkalischen Flüssigkeit nur Piperonal. Erst nach dem Ansäuern der Lösung scheidet er sich allmählig ab und nur aus der sauren Flüssigkeit kann er durch Aether ausgezogen werden. Daraus folgt mit Evidenz, daß der neue Körper nicht direct bei der Reaction entsteht, sondern erst durch Zersetzung eines in der alkalischen Flüssigkeit enthaltenen Natriumsalzes gebildet wird. Man sieht aber weiter leicht ein, daß die Hydroxylgruppe, welche die Verbindung enthält, hier gar nicht in Betracht kommt und daß es nicht der Wasserstoff dieser Gruppe sein kann, welcher in dem Natriumsalz durch Natrium ersetzt ist, denn wäre dieser Wasserstoff durch Natrium austauschbar, so

müßte die Verbindung sich auch nachher wieder in kohlen-
saurem Natrium oder wenigstens in verdünnter Natronlauge
auflösen, was nicht der Fall ist. Es bleibt nur die Annahme
übrig und diese hat den höchsten Grad von Wahrscheinlich-
keit für sich — daß in der alkalischen Lösung das Natrium-
salz einer wirklichen Säure $C^{12}H^{10}Br(OH)O^6$ enthalten ist,
welche beim Freiwerden aus ihren Salzen sich in ihr Anhy-
drid und Wasser spaltet. Wenn aber die Verbindung
 $C^{12}H^8Br(OH)O^5$ ein Säureanhydrid ist, so muß auch die Ver-
bindung $C^{12}H^8Br^2O^4$ ein solches sein, und in der That, wenn
man sich darüber Rechenschaft giebt, daß diese nicht sauren
Körper durch ganz einfache Reactionen aus der Piperinsäure
entstehen, daß sie in ihren Molecülen die sämtlichen Koh-
lenstoffatome, also auch den Kohlenstoff der Gruppe $CO-OH$
der Piperinsäure enthalten, so ist kaum eine andere Annahme
möglich, als daß sie die Anhydride von Säuren sind. — Unter
dieser Voraussetzung lassen sich die chemischen Processe,
welche bei Zersetzung des Piperinsäuretetraabromids stattfin-
den, leicht verstehen und sie bieten uns wichtige Anhalts-
punkte für Schlüsse auf die Constitution der Piperinsäure
selbst.

Die Thatsache, daß die Piperinsäure direct 4 Atome
Brom aufnimmt und daß das Tetraabromid schon bei ganz gelin-
dem Erwärmen mit Alkalien in Piperonal übergeht, sind ge-
eignet, jeden etwaigen Zweifel, daß in der Piperinsäure die
Gruppe $\begin{array}{c} O \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \end{array} CH^2$ schon enthalten sei, zu beseitigen und die
Formel:

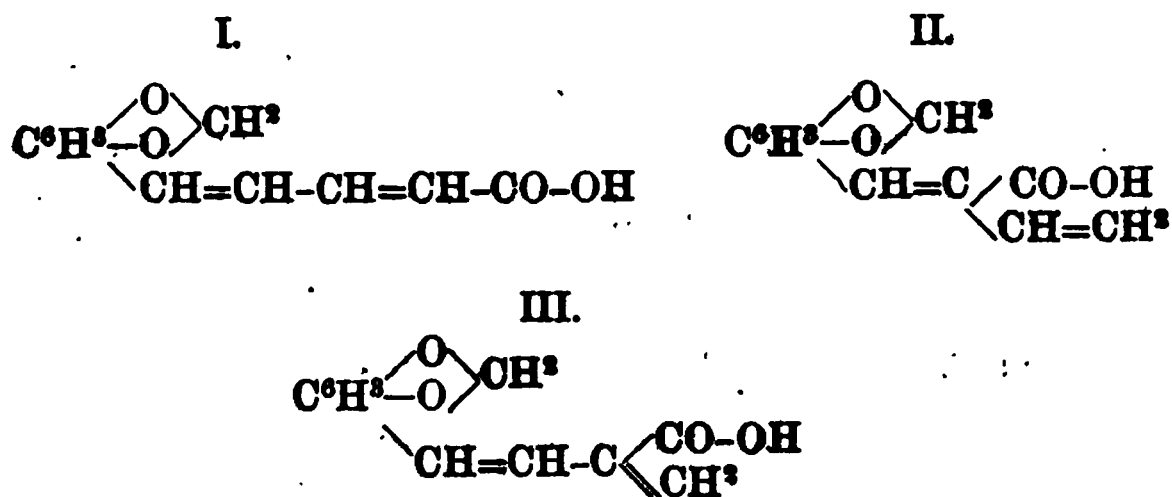


kann als gut begründet angesehen werden. Es ergibt sich
nun weiter, daß das erste, direct mit dem Benzolrest ver-
bundene Kohlenstoffatom der Kette C^4H^4 die Fähigkeit haben

mufs, sich direct mit Brom zu verbinden; denn nur durch Aufnahme von Brom und nachherigen Austausch desselben gegen Sauerstoff ist die leichte Abspaltung von Piperonal

$\text{C}^6\text{H}^5 \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \diagdown \text{O} \diagup \end{array} \text{CH}^3$ erklärlich. Zieht man ferner in Betracht, wie

aus der Gesammtheit unserer Erfahrungen und in besonders überzeugender Weise aus den schönen Arbeiten von Wislicenus über die Milchsäuren folgt, dafs nur diejenigen Körper, welche die Gruppen OH und CO-OH mit demselben Kohlenstoffatom verbunden enthalten, mit Leichtigkeit in lactidartige Anhydride übergehen, ja dafs diese Anhydridbildung selbst bei Gegenwart von Wasser stattfindet, so erscheint der weitere Schluß berechtigt, dafs auch dasjenige Kohlenstoffatom, mit welchem die Carboxylgruppe verbunden ist, noch fähig sein mufs, Brom direct zu binden. Diesen Anforderungen entsprechen nur die drei Formeln

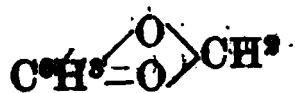


von welchen wiederum nur die erste mit unseren später zu beschreibenden Versuchen gut im Einklang steht. Betrachten wir diese Formel vorläufig als die richtige, so kommt dem Tetrabromid die Formel

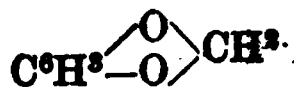


zu. Bei der Einwirkung von siedendem Wasser oder von kohlensaurem Natrium in der Kälte werden zwei Bromatome, nämlich das letzte in der Kette und eins der beiden mittleren

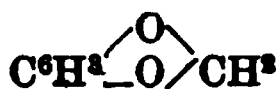
gegen Hydroxyl ausgetauscht und so entsteht zunächst eine einbasische dreiatomige Säure:



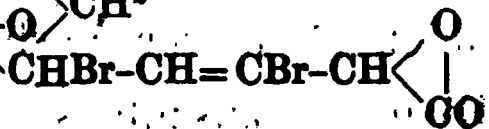
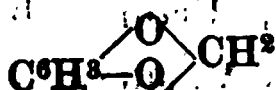
oder



welche aber sich unter Abspaltung von 2 Mol. Wasser sofort in ein lactidartiges Anhydrid

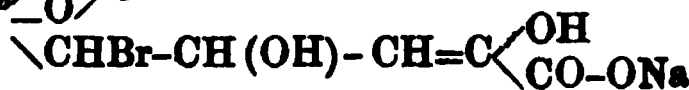
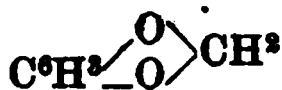


oder

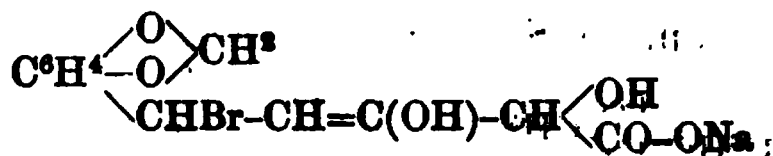


zerlegt. Das ist die Verbindung $\text{C}^{12}\text{H}^8\text{Br}^2\text{O}^4$, deren Entstehung übrigens auch, ohne die Annahme eines vorübergehenden Eintritts der Hydroxylgruppen, durch bloße Abspaltung von zwei Mol. Bromwasserstoffsäure erklärt werden kann. Derartige Fragen sind bei dem jetzigen Standpunkt der Wissenschaft noch nicht discutirbar.

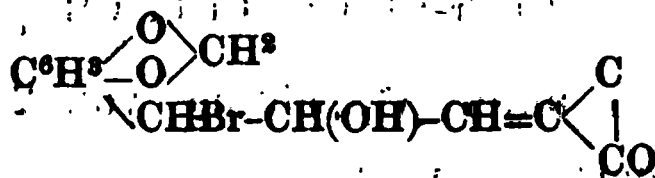
In dem vorliegenden Falle scheint die Zersetzung des Tetrabromids mit siedendem Wasser für die erstere Annahme, die mit kohlensaurem Natrium dagegen für die letztere zu sprechen. Wird diese Verbindung $\text{C}^{12}\text{H}^8\text{Br}^2\text{O}^4$ kurze Zeit mit kohlensaurem Natrium erwärmt, so wird die Anhydridbindung aufgehoben und gleichzeitig das zweite der mittleren Bromatome gegen Hydroxyl ausgetauscht. Es entsteht das Natriumsalz



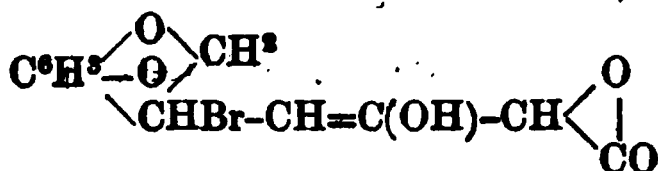
oder



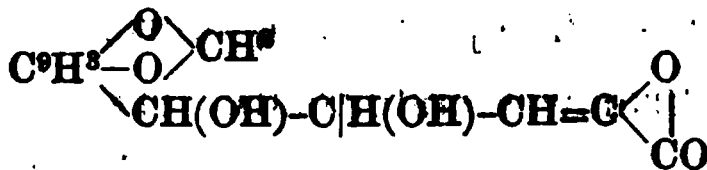
aus welchem durch Schwefelsäure die Säure freigemacht wird; allein diese verwandelt sich sofort wieder unter Abspaltung von Wasser in ihr Anhydrid



oder



Das ist die zuletzt beschriebene Bromverbindung $\text{C}^{12}\text{H}^9\text{BrO}^5$. Versucht man endlich in dieser Verbindung auch das letzte Bromatom gegen Hydroxyl auszutauschen, so tritt wahrscheinlich in Folge abermaliger Wasserbildung Spaltung des Moleküls an der durch den Strich bezeichneten Stelle ein:



wobei es vorläufig unentschieden bleiben muß, was aus der abgespaltenen Kette wird. Dieselbe Spaltung erleiden alle drei Bromverbindungen bei ganz gelindem Erwärmen mit Kali- oder Natronlauge und beim Kochen mit kohlensaurem Natrium.

Wir erinnern daran, daß der Eine von uns in Gemeinschaft mit E. Kachel*) vor Kurzem ein ganz ähnliches Verhalten bei dem Tetrabromid der der Piperinsäure in vieler Beziehung ähnlichen Sorbinsäure beobachtet hat. Auch dieses liefert beim Kochen mit kohlensauern Salzen ein Aldehyd.

*) Diese Annalen 168, 282.

Es ist leicht einzusehen, daß die beobachteten Thatsachen sich in gleicher Weise erklären lassen, wenn man bei der Ableitung die zweite oder dritte der obigen Formeln für die Piperinsäure als Ausgangspunkt wählt und daß demnach *diese* Versuche in keiner Weise entscheidend sind für die Frage, welche dieser drei Formeln die richtige sei.

In Betreff der Nomenclatur der beiden Bromverbindungen schlagen wir vor, das Anhydrid $C^{12}H^{10}O^4$, von welchem sich beide ableiten, als *Piperinid* zu bezeichnen. Die Verbindung $C^{12}H^8Br^2O^4$ wird dann den Namen *Dibrompiperinid* und die Verbindung $C^{12}H^9BrO^5$ den Namen *Bromoxypiperinid* erhalten. Von allgemeinerem Interesse bei diesen Reactionen ist jedenfalls die Bildung von Anhydriden unter Verhältnissen, bei denen nach den hergebrachten Anschauungen Säureanhydride überhaupt gar nicht existiren können. Daß eine Säure — denn für eine Säure muß doch unter allen Bedingungen das Tetrabromid der Piperinsäure gehalten werden — sobald sie in Berührung mit überschüssigem kohlensaurem Natrium kommt, in ein Säureanhydrid übergeht, welches sich aus der stark alkalischen Flüssigkeit abscheidet, nöthigt uns wohl noch mehr, als die Beobachtungen von Wislicenus über die Lactidbildung dazu, unsere Ansichten über das chemische Verhalten der lactidartigen Anhydride wesentlich zu modificiren.

Uebrigens ist die Anhydridbildung unter ähnlichen Verhältnissen, wenngleich nicht in so auffälliger Weise, auch schon früher beobachtet worden. Die Aconsäure und die Muconsäure, welche beim Kochen von Itadibrombrenzweinsäure oder Dibromadipinsäure mit kohlensaurem Natrium resp. mit Silberoxyd entstehen, sind sehr wahrscheinlich lactidartige Anhydride mit einer unveränderten Carboxylgruppe.

Die gleiche Reaction ist auch vor Kurzem von Wreden *)

*) Diese Annalen 1882, 330.

bei der Camphersäure beobachtet, aber wie wir glauben unrichtig interpretirt. Beim Kochen von Bromcamphersäureanhydrid, dem unzweifelhaft die Formel $C^8H^{13}Br \begin{smallmatrix} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{smallmatrix} O$

zukommt, mit Wasser, erhielt er ein Oxycamphersäureanhydrid, welches er als eine Hydroxylverbindung des Camphersäureanhydrids, als eine Verbindung ansieht, welche keine Carboxylgruppe enthält (a. a. O. S. 341), also als $(C^8H^{13}OH) \begin{smallmatrix} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{smallmatrix} O$.

Die Eigenschaften dieser Verbindung stehen indess mit dieser Auffassung sehr wenig in Einklang, denn sie ist eine gut charakterisirte einbasische Säure und diese Eigenschaften verdankt sie gewiss nicht der in ihr enthaltenen Hydroxylgruppe, sondern der Carboxylgruppe. Das Bromcamphersäureanhydrid geht beim Kochen mit Wasser zunächst in Bromcamphersäure

$C^8H^{13}Br \begin{smallmatrix} \diagup CO-OH \\ \diagdown CO-OH \end{smallmatrix}$ über, dann findet der Austausch des Broms gegen OH statt, es bildet sich Oxycamphersäure $C^8H^{13} \begin{smallmatrix} \diagup OH \\ \diagdown CO-OH \end{smallmatrix}$

und aus dieser das lactidartige Anhydrid $C^8H^{13} \begin{smallmatrix} \diagup O \\ \diagdown CO \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \diagup CO-OH \\ \diagdown \end{smallmatrix}$. Das ist unzweifelhaft Wreden's sogenanntes Oxycamphersäureanhydrid. Die Reaction verläuft, wie man sieht, vollständig in derselben Weise, wie bei dem Piperinsäuretetrabromid.

Wir haben jetzt zunächst noch über die zweite in unserer ersten Abhandlung beschriebene Bromverbindung, welche beim Kochen mit Basen Monobrompiperonal liefert, zu berichten. Wir haben diese auf die früher beschriebene Weise in gröfserer Quantität dargestellt und haben, was ihre Eigenschaften anbetrifft, dem auf S. 53 unserer ersten Abhandlung Gesagten Nichts hinzuzusetzen und Nichts daran zu ändern.

Auch die damals ausgeführten Analysen sind richtig, allein die daraus gezogenen Schlüsse sind unrichtig. Die Verbindung ist nämlich ein Natriumsalz und wir hatten den allerdings nur etwas über 3 pC. betragenden Natriumgehalt übersehen, weil die Verbindung beim Erhitzen auf dem Platinblech keinen Rückstand hinterläßt. Das Natrium bleibt nämlich als Bromnatrium zugleich mit schwer verbrennlicher Kohle zurück und verflüchtigt sich lange bevor die Kohle ganz verbrannt ist. Außerdem deuteten die Eigenschaften der Verbindung, welche in Wasser sehr schwer, in Alkohol dagegen außerordentlich leicht löslich ist, keineswegs darauf hin, daß wir es mit einem Natriumsalz zu thun hatten.

Nach unseren neueren Versuchen, mit welchen, wie die Zusammenstellung zeigt, die früheren analytischen Resultate gut übereinstimmen, ist diese Verbindung nach der Formel $C^{12}H^9Br^4NaO^5 + 1\frac{1}{2} H_2O$ zusammengesetzt.

V. 0,211 Grm. gaben 0,2628 AgBr = 0,11183 Br.

VI. 0,2378 Grm. gaben 0,0274 SO_4Na^2 = 0,00881 Na.

	Berechnet		Gefunden					
			I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C ¹²	144	23,88	23,71	23,78				
H ¹	12	1,99	1,84	1,89				
Br ⁴	320	53,07			53,17	52,65	53,00	
Na	23	3,81						3,70
O 6½	104	17,25						
	608	100,00						

Die Zahlen zu Anal. I bis IV sind S. 53 unserer ersten Abhandlung zusammengestellt.

Das Krystallwasser läßt sich aus den früher angegebenen Gründen nicht wohl direct bestimmen.

Aus diesem Natriumsalz läßt sich leicht die Säure isoliren. Sie scheidet sich auf Zusatz von Salzsäure zu der kalt bereiteten wässrigen Lösung als ein dicker farbloser

flockiger Niederschlag ab, der rasch zu einem sehr dichten, körnig-krystallinischen Pulver zusammenfällt.

Die aus Alkohol umkrystallisirte Verbindung wurde analysirt.

I. 0,2062 Grm. der bei 80° getrockneten Verbindung gaben 0,1948

$\text{CO}^2 = 0,05313 \text{ C}$, und $0,0384 \text{ H}^2\text{O} = 0,00427 \text{ H}$.

II. 0,2528 Grm. gaben $0,3484 \text{ AgBr} = 0,14613 \text{ Br}$.

	Berechnet		Gefunden
C^{12}	144	25,98	25,77
H^{10}	10	1,81	2,07
Br^4	320	57,77	57,80
O^4	60	14,44	—
	554	100,00	

Wir wollen diese Säure als *Tetrabromoxypiperhydronsäure* bezeichnen. Sie ist, wie wir nachher zeigen werden, ein Substitutionsproduct der gesättigten Säure $\text{C}^{12}\text{H}^{14}\text{O}^4$, für welche wir den Namen *Piperhydronsäure* wählen. Nach dieser Nomenclatur wäre das Piperinsäuretetrabromid als *Tetrabrompiperhydronsäure* zu bezeichnen.

Die Tetrabromoxypiperhydronsäure ist in Wasser fast unlöslich, in Alkohol sehr leicht löslich. Aus wässerigem Alkohol krystallisirt sie in kleinen, aber gut ausgebildeten farblosen und durchsichtigen Krystallen. Schon beim Erhitzen auf 100 bis 150° fängt sie an sich langsam zu zersetzen, bei 155° schmilzt sie vollständig, aber in demselben Moment findet stürmische Zersetzung unter Aufschäumen statt und es bildet sich eine bräunlich gelbe Masse. Beim Uebergießen mit kohlensaurem Natrium verwandelt sie sich augenblicklich in ihr schwer lösliches Natriumsalz, welches, wenn viel Wasser vorhanden ist, sich klar und ohne Zersetzung auflöst, aus dieser Lösung wird durch Salzsäure die Säure unverändert wieder gefällt. Lässt man die mit überschüssigem kohlensaurem Natrium versetzte Lösung aber stehen, so färbt sie sich schon in der Kälte nach kurzer Zeit gelb. Beim Kochen mit koh-

lensaurem Natrium findet Zersetzung unter Bildung von Monobrompiperonal statt.

Wir haben noch einige Salze dieser Säure untersucht.

Das *Calciumsalz* $(C^{12}H^9Br^4O^5)^2Ca + 2H^2O$ scheidet sich auf Zusatz von Chlorcalcium zu der kalten verdünnten Lösung des Natriumsalzes sofort als ein weißer, aus kleinen glänzenden Blättchen bestehender Niederschlag ab. Es ist in kaltem Wasser sehr wenig löslich.

0,2046 Grm. des durch dreitägiges Stehen über Schwefelsäure getrockneten Salzes verloren beim Erhitzen auf 90° 0,0083 Wasser und gaben $0,0302 SO^4Ca = 0,00888 Ca$.

	Berechnet		Gefunden
$2(C^{12}H^9Br^4O^5)$	1106	98,57	—
Ca	40	3,38	3,36
$2H^2O$	36	3,05	3,14
	1182	100,00.	

Das *Baryumsalz* $(C^{12}H^9Br^4O^5)^2Ba + 3H^2O$ wird wie das Calciumsalz erhalten und gleicht diesem vollkommen, ist aber in Wasser noch schwerer löslich.

0,2468 Grm. des über Schwefelsäure (8 Tage) getrockneten Salzes verloren bei 90° 0,0102 Wasser und gaben $0,048 SO^4Ba = 0,02528 Ba$.

	Berechnet		Gefunden
$2(C^{12}H^9Br^4O^5)$	1106	85,28	—
Ba	187	10,56	10,24
$3H^2O$	54	4,16	4,16
	1297	100,00.	

Auch zwischen der Tetrabromoxypiperhydronsäure und ihrem Endzersetzungsproduct, dem Monobrompiperonal, läßt sich die Reaction noch einmal zum Stillstand bringen und man kann leicht ein intermediäres Product isoliren, welches in nächster Beziehung zu dem Bromoxypiperinid $C^{12}H^9BrO^5$ steht. Wir verfahren dabei genau so wie bei der Darstellung der letztgenannten Verbindung.

In die siedende Lösung von 30 Grm. krystallisirter reiner Soda in 600 Grm. Wasser wurden 12 Grm. tetrabromoxypiperhydraonsaures Natrium geschüttet, das Gefäß sofort vom Feuer genommen, einen Augenblick stark geschüttelt und dann die Flüssigkeit durch Ausgießen in ein mit Kältemischung umgebenes Gefäß rasch abgekühlt. Es hatte sich eine nicht unbedeutliche Menge von Monobrompiperonal abgeschieden. Diese wurde abfiltrirt, das Filtrat mit Schwefelsäure angesäuert, rasch filtrirt und dann stehen gelassen. Die nach kurzer Zeit abgeschiedene krystallinische Verbindung wurde durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Aether gereinigt.

Wir erhielten bei mehreren Versuchen auf diese Weise aus 100 Th. Natriumsalz durchschnittlich 13 Th. Monobrompiperonal und 20 Th. der neuen Verbindung.

Die Analyse ergab für diesen Körper die Formel $C^{12}H^8Br^2O^5$.

I. 0,3182 Grm. gaben $0,4221 CO^2 = 0,11512 C$, und $0,0638 H^2O = 0,00709 H$.

II. 0,4584 Grm. gaben $0,0873 H^2O = 0,0097 H$. (Die Kohlenstoffbestimmung ging verloren.)

III. 0,484 Grm. gaben $0,6415 CO^2 = 0,17496 C$, und $0,1012 H^2O = 0,01124 H$.

IV. 0,2605 Grm. gaben $0,2498 AgBr = 0,1063 Br$.

V. 0,3789 Grm. gaben $0,367 AgBr = 0,15569 Br$.

	Berechnet		Gefunden				
			I.	II.	III.	IV.	V.
C ¹²	144	36,73	36,18	—	36,15	—	—
H ⁸	8	2,04	2,23	2,12	2,32	—	—
Br ²	160	40,82	—	—	—	40,81	41,08
O ⁵	80	20,41	—	—	—	—	—
	392	100,00.					

Diese Verbindung steht demnach in sehr naher Beziehung zu den vorhin beschriebenen Abkömmlingen des Piperinsäure-tetrabromids. Wir bezeichnen sie demgemäß als *Dibromoxypiperinid*.

In Wasser ist das Dibromoxypiperinid unlöslich, in kaltem Alkohol und kaltem Aether schwer, in den heißen Flüssig-

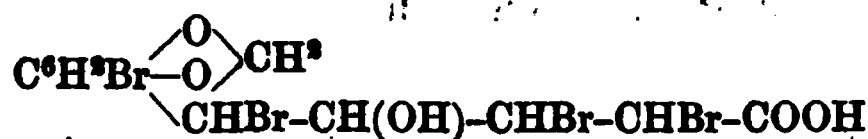
keiten leichter löslich. Aus Alkohol scheidet es sich in kleinen Krystallen ab, beim freiwilligen Verdunsten der ätherischen Lösung aber erhält man grössere, wohlausgebildete prismatische Krystalle, die völlig durchsichtig und bald farblos, bald schwach gelblich sind. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 181 bis 182°, 5.

Die Verbindung ist keine Säure. Mit kohlensaurem Natrium übergossen war sie nach zwölfstündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur noch ganz unverändert geblieben und Salzsäure gab in der abgegossenen Flüssigkeit nicht die geringste Trübung. Beim Erwärmen mit kohlensaurem Natrium oder mit verdünnter Natronlauge wird sie leicht unter Bildung von Monobrompiperonal zersetzt.

Die Bildung und die Constitution der Tetrabromoxypiperhydronsäure und des Dibromoxypiperinids sind leicht verständlich. Sie leiten sich von einem gebromten Piperinsäuretetrabromid



ab, welches durch weitere Einwirkung von Brom auf das Tetrabromid entstanden ist. Daß das fünfte Bromatom in den Benzolrest eingetreten ist, folgt mit Sicherheit aus der Festigkeit, mit welcher es gebunden ist. Aus diesem Bromid wird durch die erste Einwirkung von kohlensaurem Natrium ein mittleres Bromatom herausgenommen und durch Hydroxyl ersetzt. So entsteht die Tetrabromoxypiperhydronsäure:



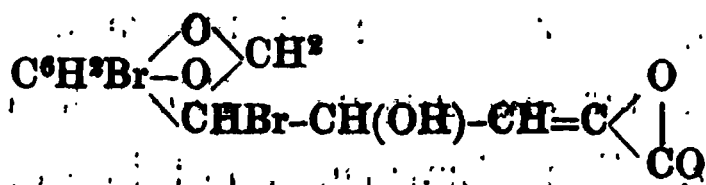
oder



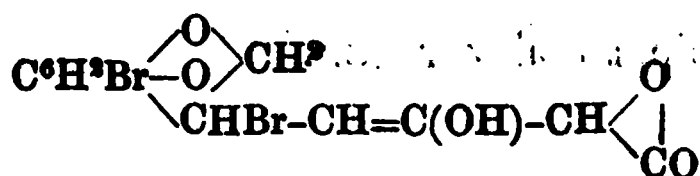
Daß die Hydroxylgruppe nicht an das letzte, der Carboxylgruppe benachbarte Kohlenstoffatom getreten ist, folgt

daraus, dass die Säure sehr beständig ist und gar keine Neigung besitzt, ein lactidartiges Anhydrid zu bilden.

Man wird unzweifelhaft mit einiger Ausdauer auch die anderen Bromatome der langen Kette successive herausnehmen können. Wir haben uns dabei nicht aufgehalten, sondern nur noch das letzte, dem Bromoxypiperinid entsprechende intermediäre Product isolirt, dem also die Formel



oder



zukommt. Das ist die oben als Dibromoxypiperinid bezeichnete Verbindung.

Versucht man aus dieser Verbindung auch das letzte Bromatom der Seitenkette zu eliminiren, so tritt dasselbe Zerfallen wie bei den vorhin beschriebenen Körpern ein, aber anstatt des Piperonals muss das Bromsubstitutionsproduct desselben entstehen. Auf das Monobrompiperonal gehen wir hier nicht näher ein, weil es in unserer ersten Abhandlung ausführlich beschrieben ist. Nur im Vorübergehen wollen wir bemerken, dass man durch Erwärmen mit übermangansaurem Kalium daraus leicht die gut krystallisirende, bei 204 bis 205° schmelzende und ohne Zersetzung sublimirbare *Brompiperonylsäure* $\text{C}^8\text{H}^5\text{BrO}^4$ erhalten kann.

2. *Einwirkung von Brom auf die Hydropiperinsäure.*

Da die Piperinsäure sich mit 4 Atomen Brom direct vereinigt, muss die um zwei Wasserstoffatome reichere Hydropiperinsäure sich wie die der Acrylsäurereihe angehörenden Säuren verhalten und fähig sein, zwei Atome Brom direct

anzunehmen. Unsere Versuche zeigen, daß das in der That der Fall ist.

Man erhält das Dibromid, die *Dibrompiperhydronsäure*, leicht auf dieselbe Weise, wie wir das Tetrabromid der Piperinsäure darstellten. Zu einer filtrirten Lösung von reiner Hydropiperinsäure in Schwefelkohlenstoff, welche sich in Eiswasser befand, setzten wir langsam eine Lösung der berechneten Menge Brom in demselben Lösungsmittel. Beim Umschütteln verschwand die Farbe des Broms jedesmal sehr rasch und bald begann die neue Verbindung sich in schneeweissen Krystallkörnern an den Wänden des Gefäßes abzuscheiden. Während der Operation entwich nur ganz zuletzt eine geringe Menge von Bromwasserstoffsäure, deren Bildung ganz zu vermeiden uns trotz aller Sorgfalt nicht gelang. Die abgeschiedene Verbindung ist vollkommen rein. Sie braucht nur abfiltrirt, mit etwas Schwefelkohlenstoff gewaschen und an der Luft getrocknet zu werden.

I. 0,2499 Grm. gaben 0,3455 CO_2 = 0,09428 C, und 0,0765 Wasser = 0,0085 H.

II. 0,2011 Grm. gaben 0,2006 AgBr = 0,08536 Br.

	Berechnet		Gefunden
C ¹²	144	37,89	37,71
H ¹	12	3,16	3,40
Br ⁸⁰	160	42,11	42,44
O ¹⁶	64	16,84	
	380	100,00	

Das Dibromid ist in Wasser unlöslich, in kaltem Schwefelkohlenstoff fast unlöslich, in warmem schwer löslich. In kaltem Alkohol ist es scheinbar unlöslich, beim Erwärmen löst es sich leicht darin, aber diese Lösung scheidet beim Erkalten Nichts ab und wenn man sie der freiwilligen Verdunstung neben Schwefelsäure überläßt, so setzen sich nur wenige kleine Krystalle ab, während die Hauptmasse als ein dickflüssiges gelbes, mit festen Partikelehen durchsetztes Magma zurückbleibt, welches sich in kaltem kohlensaurem Natrium

nur theilweise löst und danach nicht mehr unverändertes Dibromid, sondern wahrscheinlich ein Aether ist. Fügt man zu der alkoholischen Lösung Wasser bis zur starken Trübung und erwärmt dann, bis die Lösung wieder klar ist, so scheiden sich beim Erkalten anfänglich Oeltropfen ab, die sich nach einiger Zeit aber in Drüsen von kleinen Krystallen verwandeln. Wie es scheint findet bei dieser Behandlung keine Zersetzung statt. In Aether ist das Dibromid leicht löslich. Aus dieser Lösung scheidet es sich beim freiwilligen Verdunsten in Drüsen von kleinen farblosen Krystallen ab. Es schmilzt bei 135 bis 136°, aber wie es scheint nicht ganz ohne Zersetzung, erwärmt man stärker, so tritt bei ungefähr 150° Gasentwicklung ein und die Probe verwandelt sich in eine dunkelbraune harzige Masse.

In kohlensaurem Natrium und verdünnter Natronlauge löst sich das Dibromid leicht auf. Aus der kalt bereiteten Lösung in kohlensaurem Natrium wird es gleich nachher durch Säuren, wie es scheint unverändert wieder gefällt. Beim Erwärmen dieser Lösung aber tritt, bevor noch der Siedepunkt erreicht ist, Zersetzung ein, die sich durch eine milchige Trübung zu erkennen giebt. Beim Kochen wird diese Trübung nicht vermehrt. Bei der Destillation der alkalischen Flüssigkeit entsteht keine Spur von Piperonal. Das Destillat besitzt einen eigenthümlichen unangenehmen Geruch, enthält aber keine auf andere Weise erkennbare Spur von organischer Verbindung. Beim Ausschütteln mit Aether nimmt dieser Nichts auf. Wird die Lösung des Dibromids in überschüssigem kohlensaurem Natrium nur einige Augenblicke im Sieden gehalten, dann von der Trübung abfiltrirt und die klare Lösung angesäuert, so scheiden sich kleine Oeltropfen ab, die nach 24stündigem Stehen noch flüssig waren. Wir haben diese Verbindung, die sehr wahrscheinlich Monobromhydro-piperinsäure ist, nicht genauer studirt.

Sehr interessant ist die Zersetzung, welche das Dibromid durch Natronlauge erleidet. Es löst sich darin klar auf, erwärmt man diese Lösung, so entsteht weder Piperonal noch sonst ein flüchtiger Körper, aber wenn man sie einige Zeit kocht und dabei durch Eindampfen concentrirt, scheidet sich bald ein sehr schwer lösliches, körniges Natriumsalz ab. Dieses ist reines *piperinsaures Natrium*, welches bekanntlich in kaltem Wasser schwer löslich ist. Filtrirt man es ab, wäscht es mit etwas kaltem Wasser und zersetzt es mit Salzsäure, so scheidet sich ein hellgelber, flockiger, in siedendem Wasser fast unlöslicher Niederschlag ab, der alle Eigenschaften der reinen Piperinsäure besitzt, sich in heißem Alkohol leicht löst, aus dieser Lösung in denselben Formen wie die Piperinsäure krystallisirt und auch genau denselben Schmelzpunkt (213°) besitzt. Wir hielten es für überflüssig, die so erhaltene Säure zu analysiren, weil wir bei unsern vieljährigen Arbeiten so genau mit der Piperinsäure bekannt geworden sind, daß ein Irrthum nicht wohl möglich war.

Die Hydropiperinsäure verhält sich demnach genau so wie die Säuren der Acrylsäurereihe, deren Dibromide bekanntlich auch durch Kalihydrat unter Abspaltung von 2 Mol. Bromwasserstoff in die wasserstoffärmeren Säuren der Sorbinsäurereihe übergehen.

Die Umwandlung der Hydropiperinsäure in Piperinsäure bei diesen Reactionen erfolgt jedoch nicht quantitativ, sie scheint von gewissen Versuchsbedingungen abzuhängen; wir erhielten bald mehr, bald weniger von dem schwer löslichen Natriumsalz, ohne daß wir die Ursache der verschiedenen Ausbeute erkannten. Immer bildet sich eine ansehnliche Menge eines anderen, wenig gut charakterisirten Körpers, der sich aus dem Filtrat von dem piperinsauren Natrium beim Ansäuern abscheidet und der durch fortgesetztes Kochen mit Natronlauge nicht in piperinsaures Natrium verwandelt werden kann;

Beim Behandeln mit Natriumamalgam und Wasser geht das Hydropiperinsäuredibromid glatt und vollständig, ohne Bildung von Nebenproducten, wieder in Hydropiperinsäure über.

Aus diesen Versuchen läßt sich ein interessanter Schluss auf die Constitution der Hydropiperinsäure ziehen:

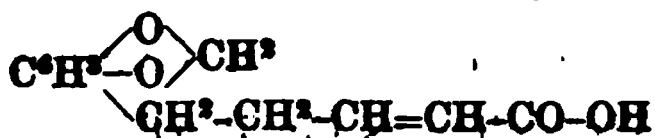
Wenn die Piperinsäure nach der Formel



constituirt ist, so muß der Hydropiperinsäure eine der beiden Formeln



oder



zukommen, von diesen ist aber die erstere ausgeschlossen; denn wenn das direct in das Benzol eingetretene Kohlenstoffatom noch fähig wäre Brom aufzunehmen, so hätte sich das Dibromid, eben so wie das Piperinsäuretetrabromid, beim Erhitzen mit Basen unter Bildung von Piperonal spalten müssen. Bei der Oxydation mit übermangansaurem Kalium liefert, wie wir in unserer ersten Abhandlung bereits mitgetheilt haben, auch die Hydropiperinsäure Piperonal; daß aber bei der Zersetzung des Dibromids davon keine Spur auftritt, spricht entschieden dafür, daß das erste Kohlenstoffatom der Seitenkette ganz durch Wasserstoff gesättigt ist. Auf die Frage, welche sich unwillkürlich aufdrängt, weshalb nur an dieser Stelle und nicht zugleich auch an der andern der Wasserstoff die doppelte Bindung der Kohlenstoffatome aufzulösen vermag, haben wir keine Antwort. Diese Frage steht im engsten Zusammenhang mit der anderen, bis jetzt auch noch keineswegs sicher entschiedenen, ob bei den sogenannten ungesättigten Körpern immer mehrfache Bindung zweier Kohlenstoffatome stattfinden

mufs, oder ob sogenannte Lücken im Molecul vorhanden sein und die eintretenden Wasserstoff- oder Bromatome sämtlich an ein Kohlenstoffatom treten können. Zum Studium dieser Fragen dürften einfacher constituirte Verbindungen besser geeignet sein, als die Piperinsäure.

3. Zersetzung der Hydropiperinsäure durch schmelzendes Kalihydrat.

Nachdem die beschriebenen Versuche mit Sicherheit dargethan hatten, dafs die Seitenkette in der Hydropiperinsäure der Rest einer der Acrylsäurereihe angehörenden Säure $C^5H^8O^2$ ist, war es von Wichtigkeit zu erforschen, wie diese Kette sich bei der Einwirkung von Kalihydrat spaltet. Ueber die Zersetzung der Hydropiperinsäure mit Kalihydrat hat F o s t e r *) schon eine kurze Mittheilung gemacht: „Wird Hydropiperinsäure mit überschüssigem Alkali erhitzt, so wird viel Gas entwickelt und der Rückstand (?) zeigt die Reactionen der Säure $C^7H^6O^4$, welche wir, Matthiessen und ich, durch Destillation der Hemipinsäure mit Jodwasserstoffsäure erhalten haben und die auch von S t r e c k e r durch Erhitzen von Piperinsäure mit überschüssigem Kalihydrat erhalten worden ist.“ Diese Angabe macht es wahrscheinlich, dafs bei der Reaction Protocatechusäure auftritt; aber über die Frage, die uns am meisten interessirte, was aus der abgespaltenen Kohlenstoffkette wird, giebt sie nicht den geringsten Aufschluss.

Wir erhitzten reine Hydropiperinsäure mit überschüssigem Kalihydrat in einer Silberschale bei möglichst niedriger Temperatur so lange, bis eine in viel Wasser gelöste Probe mit Salzsäure keine Fällung mehr gab. Die Operation ist wegen der starken Gasentwicklung sehr lästig, und man mufs, um ein Ueberschäumen der Masse zu verhindern, eine sehr geräumige Schale anwenden und beständig rühren. Die voll-

*) Diese Annalen 184, 119.

ständige Zersetzung von 10 Grm. Hydropiperinsäure erforderte eine 2 $\frac{1}{2}$ ständige Behandlung. Nach dem Erkalten wurde die Masse in Wasser gelöst, die Lösung mit Schwefelsäure angesäuert und in zwei Theile getheilt. Der eine wurde mit Aether ausgeschüttelt. Beim Abdestilliren des Aethers blieb eine braun gefärbte krystallinische Säure zurück, die durch zweimaliges Umkrystallisiren aus heißem Wasser in fast farblosen spiefsigen Krystallen erhalten wurde. Sie war in siedendem Wasser leicht, in kaltem weniger löslich, schmolz bei 198° und gab mit Eisenchlorid eine intensiv grüne Reaction. Das sind die Eigenschaften der Protocatechusäure und als solche erwies sich die Säure auch durch die Analyse.

I. 0,2349 Grm. der lufttrockenen Säure verloren bei 100° 0,0246 Krystallwasser.

II. 0,1898 Grm. verloren bei 100° 0,020 Krystallwasser und gaben 0,3392 CO $_2$ = 0,09251 C, und 0,0649 H $_2$ O = 0,00721 H.

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C 7	84	48,83	—	48,74
H 6	6	3,49	—	3,79
O 4	64	37,21	—	—
H $_2$ O	18	10,47	10,47	10,54
	172	100,00		

Die andere Hälfte der mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung wurde destillirt, bis das Destillat nicht mehr sauer reagierte. Die übergegangene stark sauer reagirende, nach Essigsäure riechende Flüssigkeit wurde mit kohlensaurem Calcium neutralisirt, dann auf ein sehr kleines Volumen eingedampft und mit salpetersaurem Silber versetzt. Es schied sich eine reichliche Menge eines weissen Niederschlags ab, der beim Erhitzen mit Wasser theilweise unter Reduction von metallischem Silber zersetzt wurde, sich größtentheils aber aus der heiß filtrirten Lösung beim Erkalten in den für das essigsäure Silber so charakteristischen Krystallen abschied.

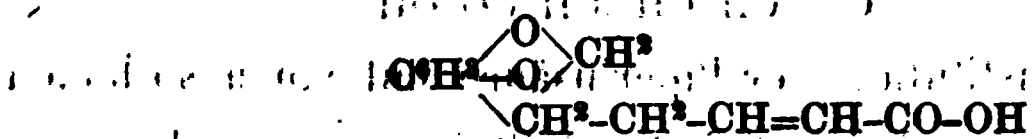
0,1809 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,1174 Ag = 64,89 pC. Ag.

Das essigsaure Silber enthält 64,67 pC. Ag.

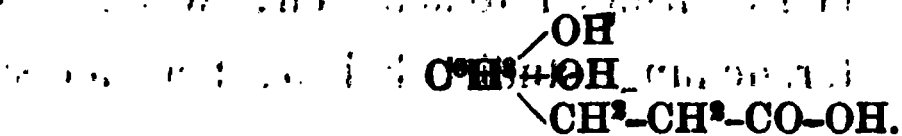
Mit der Essigsäure muß eine kleine Menge einer stark reducirenden Substanz in das Destillat übergegangen sein. Wir können nicht sagen, ob diese Ameisensäure war, oder, was wir für wahrscheinlicher halten, ob die Protocatechusäure spurenweise mit den Wasserdämpfen flüchtig ist. Auf jeden Fall zeigt dieser Versuch, daß, außer Wasserstoff und Kohlensäure, Protocatechusäure und Essigsäure die einzigen wesentlichen Spaltungsproducte der Hydropiperinsäure bei dieser Reaction sind und daß keine Fettsäure mit höherem Kohlenstoffgehalt, namentlich keine Buttersäure auftritt. Daraus folgt ebenso wie aus dem Verhalten des Dibromids, daß bei der Bildung der Hydropiperinsäure die beiden Wasserstoffatome sich an die ersten Kohlenstoffatome der Seitenkette angelagert haben, denn eine Säure von der Formel



wird aller Analogie nach sich mit Kalihydrat in Protocatechusäure und normale Buttersäure spalten. Das Methylen in der Gruppe $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \diagdown \\ \text{O} \end{array} \text{CH}_3$ kommt bei diesen Zersetzungen nicht in Betracht, weil es durch das schmelzende Kalihydrat sofort abgespalten wird. Nach der Formel



ist die Bildung der Essigsäure normal, aber man könnte glauben, daß anstatt der Protocatechusäure eine Dioxyphe-nylpropionsäure



hätte entstehen sollen, allein aromatische Säuren mit längeren

Seitenketten können das Schmelzen mit Kalihydrat nicht vertragen. Die Melilotsäure



spaltet sich mit schmelzenden Kalihydrat in Salicylsäure und Essigsäure, die isomere Phloretinsäure in Paraoxybenzoëssäure und Essigsäure, ja die Phenylpropionsäure selbst wird nach *Erlenmeyer**) beim Schmelzen mit Kalihydrat in Benzoëssäure verwandelt, jedoch, wie *Erlenmeyer* ausdrücklich hervorhebt, ohne gleichzeitige Bildung von Essigsäure oder Ameisensäure.

Das Verhalten der Hydropiperinsäure gegen schmelzendes Kalihydrat steht also in vollständigem Einklang mit der für dieselbe angenommenen Constitutionsformel, während, wenn man als Grundlage der Betrachtung eine der beiden anderen S. 148 angeführten Formeln der Piperinsäure wählen wollte, die Bildung von Propionsäure hätte erwartet werden müssen und das Auftreten von Essigsäure jedenfalls viel weniger leicht verständlich wäre.

Schlussbemerkung. Wir betrachten hiermit den einen Theil der Aufgabe, welche wir uns vor 6 Jahren stellen, als gelöst, indem wir glauben, dass die durch die Formel



ausgedrückte Constitution der Piperinsäure mit einem so hohen Grad von Wahrscheinlichkeit festgestellt ist, wie er bei dem heutigen Stande der Wissenschaft und mit unsern augenblicklichen Hilfsmitteln nur zu erreichen ist. Unter all den vielen und zum Theil sehr merkwürdigen Reactionen, welche wir im Laufe unserer Untersuchung studirt haben, befindet sich

*) Diese Annalen 187, 340.

nicht eine einzige, welche mit dieser Auffassung nicht harmonirt, ja wir können wohl sagen, welche sich nicht als eine gewissermaßen nothwendige Folge dieser Constitution ergibt.

Es ist möglich, daß spätere Untersuchungen in Betreff der Constitution der mit dem Benzolrest verbundenen Kohlenstoffkette zu einem etwas anderen Resultate führen werden, es sind ja im Augenblick unsere Kenntnisse über das chemische Verhalten solcher ungesättigten Gruppen noch sehr beschränkte; allein nach dem Gesamteresultat der bisherigen Beobachtungen muß die obige Constitution der Seitenkette als die wahrscheinlichste angesehen werden.

Daß diese Untersuchung einen ungewöhnlich großen Aufwand an Zeit und Mühe erforderte, daß wir genöthigt waren, eine sehr große Anzahl von neuen Verbindungen darzustellen und zu untersuchen, von denen manche an und für sich nur ein untergeordnetes Interesse beanspruchen können, wird jeder begreifen, der die obige, keineswegs sehr einfache Constitutionsformel mit der empirischen Formel $C^{12}H^{10}O^4$ vergleicht, welche wir bei Beginn unserer Untersuchung fast ohne irgend einen zu Rückschlüssen auf die Constitution geeigneten Anhaltspunkt vorfanden.

Tübingen, den 23. März 1874.

Ueber die Entschwefelung der Schwefelharnstoffbenzoësäure (Dicarboxylsulfocarb-anilid);

von *Peter Grieß*.

(Eingelaufen den 8. April 1874).

Vor einigen Monaten haben Rathke und Schäfer eine Abhandlung über die Einwirkung von Sulfocarbonylchlorid (CSCl_2) auf Amidobenzoësäure veröffentlicht *). Sie erhielten bei dieser Reaction zwei verschiedene Verbindungen, nämlich 1) eine bisher noch nicht bekannte Säure von der Formel $\text{C}_8\text{H}_5\text{NSO}_2$, welche sie als Senfölsenzoësäure bezeichnen, und 2) eine Säure von der Zusammensetzung $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$, die sie unter dem Namen Schwefelharnstoffbenzoësäure auführen, und welche sie als identisch erachten mit dem von Merz und Weith durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Amidobenzoësäure erhaltenen Dicarboxylsulfocarb-anilid

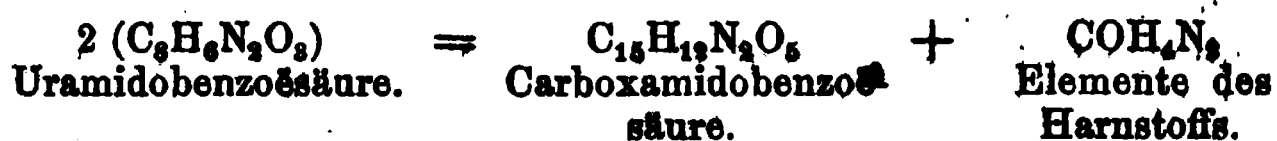


Rathke und Schäfer führen ferner an, daß diese letztere Verbindung bei Behandlung mit Quecksilberoxyd ihren Schwefel gegen Sauerstoff austausche, und so eine neue Säure von der Formel $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_5$ entstehe, welcher sie den Namen Harnstoffbenzoësäure beilegen, und von der sie sagen, daß sie in Wasser ziemlich schwer löslich sei und beim Verdunsten ihrer wässerigen Lösung in farblosen krystallinischen Krusten zurück-

*) Diese Annalen **169**, 101.

) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **8, 812.

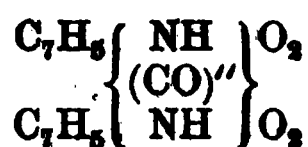
bleibe. Eine Säure von derselben Zusammensetzung wie diese Harnstoffbenzoësäure ist nun auch von mir schon vor längerer Zeit unter dem Namen Carboxamidobenzoësäure beschrieben worden *). Ich erhielt dieselbe aus der von mir ebenfalls beschriebenen Uramidobenzoësäure durch einfaches Erhitzen der letzteren auf beiläufig 200°:



Die so von mir dargestellte Säure ist jedoch durch ganz verschiedene physikalische Eigenschaften ausgezeichnet. So ist dieselbe z. B. selbst in kochendem Wasser so gut wie vollkommen unlöslich und nur wenn man ihre sehr stark verdünnte ammoniakalische Lösung in der Siedehitze mit einer Säure versetzt, wird, sie in mikroskopischen Nadeln abgeschieden. Ohne dafs ich mich durch den Versuch überzeugt hatte, hielt ich es dennoch für vollkommen zweifellos, dafs diese nach meiner Methode erhaltene Säure auch durch Entschwefelung des Merz u. Weith'schen Dicarboxylsulfo-carbanilids entstehen müsse, weshalb mich natürlich die so durchaus verschiedenen Angaben von Rathke und Schäfer nicht wenig überraschten. Ich habe mich aus diesem Grunde veranlaßt gefühlt, die Versuche dieser Forscher zu wiederholen, mufs aber sofort bemerken, dafs es mir niemals gelungen ist, die von ihnen beschriebenen Erscheinungen zu beobachten. Nach Rathke und Schäfer soll man ihre Säure erhalten, indem man die Schwefelharnstoffbenzoësäure (Dicarboxylsulfo-carbanilid) mit Wasser übergossen zwei Stunden hindurch auf dem Wasserbade mit Quecksilberoxyd digerirt. Es soll sich dann Schwefelquecksilber bilden, die entstehende Harnstoffbenzoësäure soll in Lösung gehen und beim Verdampfen der letzteren in farblosen krystallinischen Krusten hinterbleiben. Ich habe mich nun zunächst genau an diese Vorschrift gehalten, aber niemals gelang es mir (und zwar einerlei ob ich rothes oder gelbes Quecksilberoxyd gebrauchte), eine irgendwie erhebliche Bildung von Schwefelquecksilber zu beobachten, ja selbst auch dann nicht, wenn ich das Erhitzen halbe Tage lang fortsetzte. Wurde hernach die filtrirte Lösung eingedampft, so hinterblieb immer nur ein äufserst geringer Rückstand, und von einer Säure mit den Eigenschaften, wie sie Rathke und Schäfer beschreiben, konnte auch keine Spur beobachtet werden. In der That scheint es, als wenn unter

*) Zeitschrift für Chemie, 1868, 650.

diesen Umständen überhaupt gar keine Reaction stattfände. Anders jedoch gestalten sich die Erscheinungen, wenn man das in kochendem Wasser suspendirte Gemisch von Schwefelharnstoffbenzoëssäure und Quecksilberoxyd mit Kalilauge oder Sodalösung bis zur alkalischen Reaction versetzt. Es tritt dann sofort eine vollständige Entschwefelung ein, und filtrirt man hernach von dem entstandenen Schwefelquecksilber ab, und übersättigt man darauf das mit Wasser sehr verdünnte Filtrat kochend mit Salzsäure, so wird die gebildete schwefelfreie Säure sofort fast vollständig abgeschieden als eine weisse, entweder ganz amorphe oder aus mikroskopischen Nadelchen bestehende Masse. Durch vergleichende Versuche habe ich mich nun aufs Vollständigste überzeugt, dass die so erhaltene Säure identisch ist mit der früher von mir durch Erhitzen der Uramidobenzoëssäure gewonnenen Carboxamidobenzoëssäure:



Fast ganz zum Ueberflufs habe ich auch noch die Baryumsalze dieser beiden Säuren dargestellt und diese der Analyse unterworfen. Ich erhielt dieselben, indem ich die kochenden ammoniakalischen Lösungen der Säuren mit Chlorbaryum versetzte, worauf sie sich beim Erkalten in weissen Blättchen von vollkommen gleichartigen Eigenschaften ausschieden.

I. 0,248 Grm. des Baryumsalzes der Säure aus Schwefelharnstoffbenzoëssäure zwischen Fliesspapier getrocknet verloren bei 130° 0,028 Wasser.

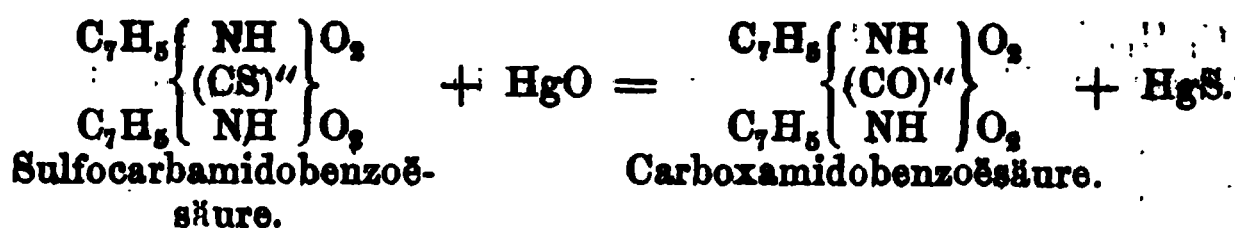
0,215 Grm. desselben Salzes bei 130° getrocknet gaben 0,116 schwefelsaures Baryum.

II. 0,401 Grm. des Baryumsalzes der Carboxamidobenzoëssäure aus Uramidobenzoëssäure zwischen Fliesspapier getrocknet verloren bei 130° 0,045 Wasser.

0,356 Grm. des Baryumsalzes derselben Säure bei 130° getrocknet gaben 0,191 schwefelsaures Baryum.

	Berechnet		Gefunden	
	I.	II.	I.	II.
$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_5$	298	—	—	—
Ba	137	31,50	31,72	31,55
	435			
8 H ₂ O	54	11,05	11,52	11,22
	489			

Was die Gleichung anbelangt, nach welcher die Carboxamidobenzoëssäure aus Schwefelharnstoffbenzoëssäure entsteht, so ist diese einfach folgende:



(Schwefelharnstoffbenzoësäure)
(Dicarboxylsulfocarbanilid.)

Ich finde es noch nöthig, zu bemerken, daß die zu meinen Versuchen dienende Schwefelharnstoffbenzoësäure nach Merz und Weith durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Amidobenzoësäure dargestellt wurde. Rathke und Schäfer *) haben es leider unterlassen anzuführen, ob sie sich derselben Säure auch zu ihren Versuchen bedienten, oder ob sie dazu die nach ihrem Verfahren erhaltene gebrauchten. Ganz gewiß haben sie dieses deshalb nicht für nöthig gefunden, weil sie die nach den beiden Methoden erhaltenen Verbindungen als identisch betrachten; eine Anschauungsweise, welcher auch ich beizupflichten geneigt bin. Immerhin aber wäre es möglich, daß dennoch hier ein Isomeriefall vorläge, da ich mir außerdem die von den meinigen so ganz verschiedenen Beobachtungen dieser Chemiker durchaus nicht zu erklären wüßte. Es würde mir eine große Genugthuung und sicher im Interesse der Wissenschaft sein, wenn sich Rathke und Schäfer durch diese Mittheilung veranlaßt fühlen sollten, die berührten Widersprüche aufzuklären.

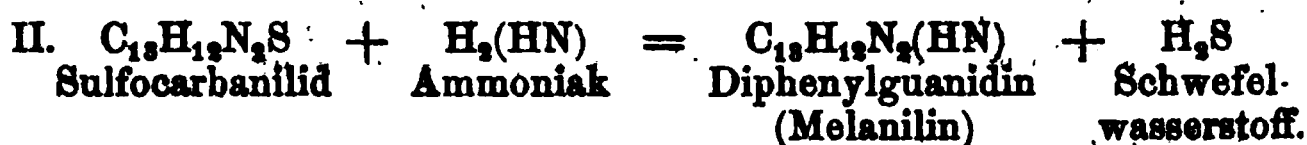
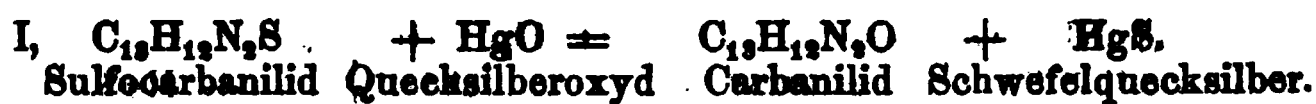
Bekanntlich hat Prof. Hofmann schon vor längerer Zeit darauf aufmerksam gemacht, daß der Proceß der Entschwefelung des Sulfocarbanilids



durch Bleioxyd oder Quecksilberoxyd in ganz verschiedener Weise verläuft, je nachdem dabei zu gleicher Zeit Ammoniak zugegen ist, oder nicht **). Er versinnlicht dieses durch folgende Gleichungen:

*) Ueberhaupt haben sich diese Forscher in ihrer Abhandlung doch wohl etwas allzu knapp gefaßt. So beschränkt sich z. B. Alles, was sie über die von ihnen entdeckte Harnstoffbenzoësäure anführen, auf die bereits citirten zwei Bemerkungen, „daß sie in Wasser ziemlich schwer löslich sei, und bei dessen Verdunstung in farblosen krystallinischen Krusten hinterbleibe.“ Salze derselben erwähnen sie gar nicht. Allerdings haben sie davon auch eine Analyse angeführt, allein da deren Resultate mit den berechneten Werthen nur unvollkommen übereinstimmen, so möchte dieselbe doch wohl weniger beweisend sein, als zu wünschen wäre.

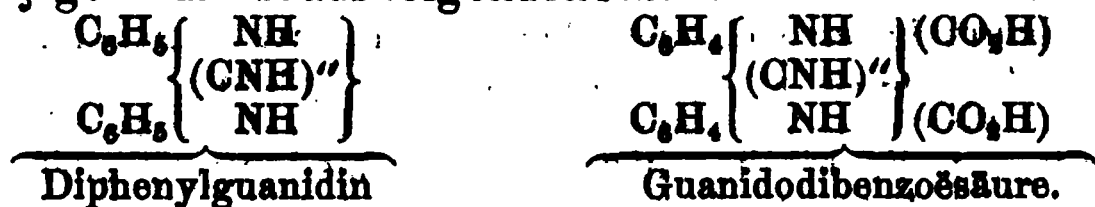
**) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 2, 455.



Ganz dieselbe Verschiedenheit zeigt sich auch, wie zu erwarten stand, bei der Entschwefelung der Schwefelharnstoffbenzoësäure. Um diese letztere Verbindung vermittelt Quecksilberoxyd in Carboxamidobenzoësäure überzuführen, muß man nach dem Obigen das Gemisch der beiden Körper in kochendem Wasser suspendirt mit Kalilauge alkalisch machen. Benutzt man hierzu jedoch anstatt der Kalilauge Ammoniak, so wird auch keine Spur Carboxamidobenzoësäure gebildet, sondern die Umsetzung findet vollständig im Sinne folgender Gleichung statt:



Um die so gebildete Verbindung $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_4$ abzuscheiden, muß man die vom Schwefelquecksilber getrennte Flüssigkeit mit Essigsäure im Ueberschuss versetzen; sie fällt dann als ein weißer etwas gallertartiger Niederschlag, der sich nach und nach in sehr kleine Nadelchen umwandelt. Mineralsäuren lösen dieselbe unter Bildung von Doppelverbindungen, und ebenso ist sie fähig Metallsalze zu bilden, durch welches Verhalten sie sich also als Amidosäure charakterisirt. Uebrigens konnte ich mich leicht überzeugen, daß auch diese Verbindung nicht neu ist. Ich fand dieselbe nämlich in jeder Beziehung übereinstimmend mit der schon vor mehreren Jahren von mir kurz beschriebenen *) Säure von gleicher Zusammensetzung, welche neben zwei anderen Körpern bei der Einwirkung von Cyangas auf eine alkoholische Lösung von Amidobenzoësäure entsteht. Die Bildung dieser Säure aus Schwefelharnstoffbenzoësäure möchte insofern von Interesse sein, als dadurch der Beweis geliefert wird, daß derselben eine ähnliche Constitution zukommt, wie dem *Diphenylguanidin*. Aus diesem Grunde habe ich es für zweckmässig gefunden, sie mit dem Namen Guanidodibenzoësäure zu belegen. Ihre Beziehung zum Diphenylguanidin ist aus folgenden rationellen Formeln ersichtlich:



Es ist meine Absicht, auf die zuletzt beschriebene Umsetzung der Schwefelharnstoffbenzoësäure später noch einmal ausführlicher zurückzukommen, ich unterlasse es desshalb, die bezüglichen analytischen Resultate schon jetzt mitzutheilen.

*) Zeitschrift für Chemie 1867, 533.

Ueber den Vierfach-Jodkohlenstoff;

von *M. G. Gustafson* *).

In meiner letzten Arbeit **) habe ich nachgewiesen, dass bei der Wechselzersetzung von Brommetallen mit Vierfach-chlorkohlenstoff um so weniger Bromkohlenstoff gebildet wird, je höher das Atomgewicht des mit dem Brom verbundenen Elementes ist. Diese Beobachtung führte mich zu dem Schluss, dass der entsprechende Jodkohlenstoff, wenn überhaupt existenzfähig, sich am ehesten darstellen lassen müsse durch Wechselzersetzung von Chlorkohlenstoff mit den Jodüren der Elemente von niederem Atomgewicht. Zu meinen Versuchen wählte ich von solchen Jodverbindungen das Aluminiumjodür, und zwar deshalb, weil sich erwarten liefs, dass dieses in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff leicht lösliche Jodür sich auch in Chlorkohlenstoff auflösen würde.

Zur Darstellung des Aluminiumjodürs verfuhr ich in folgender Art: metallisches Aluminium, Blatt oder Draht, wird in eine tubulirte Retorte gegeben; man setzt dann etwas Jod zu, nicht mehr als $\frac{1}{100}$ oder $\frac{1}{200}$ der zur Umwandlung des angewandten Aluminiums in AlJ_3 nöthigen Menge, während man einen Strom von trockener Kohlensäure durch die Retorte leitet. Beim Erhitzen tritt bald unter Lichtentwicklung die Reaction ein; man setzt dann sofort weiter Jod in kleinen Portionen zu, ohne den Kohlensäurestrom zu unterbrechen. Man braucht nicht weiter zu erhitzen; die Reaction ist sehr lebhaft, setzt sich von selbst fort und entwickelt so viel Wärme, dass das gebildete Aluminiumjodür flüssig bleibt. Setzt man das Jod zu rasch zu, ohne jedesmal zu warten bis die Reaction beendet ist, so verflüchtigt sich viel Jod. Man muss etwas weniger als die berechnete Menge Jod nehmen, so dass das Aluminium ein wenig im Ueberschuss bleibt. Wenn alles Jod eingetragen ist, erhitzt man bis gegen den Siedepunkt des Aluminiumjodürs, wodurch die Reaction beendet und die Flüssigkeit farblos wird. In dieser Weise kann man leicht innerhalb zwei Stunden ein Kilo Aluminiumjodür darstellen.

Chlorkohlenstoff wirkt auf Aluminiumjodür äusserst heftig

*) Aus Bulletin de l'Academie imp. des sc. de St. Pétersbourg vom Verf. mitgetheilt.

**) Journal de la société chimique russe 1873, 357.

ein. Jeder Tropfen Chlorkohlenstoff, den man auf das Jodür fallen läßt, erzeugt eine Art von Explosion; dabei wird massenhaft Jod frei. Um die Reaction zu mäßigen brachte ich beide Körper in Schwefelkohlenstoff gelöst zusammen. Zweckmäßig verfährt man in folgender Art. Nachdem das geschmolzene Aluminiumjodür erkaltet ist, zerschlägt man die Retorte, zerstößt rasch das feste Aluminiumjodür und löst es in Schwefelkohlenstoff, so daß man eine gesättigte Lösung erhält, wozu etwa 3 Theile Schwefelkohlenstoff auf 1 Theil Jodür nöthig sind. Diese Lösung wird auf 0° abgekühlt, dann läßt man Tropfen für Tropfen den Chlorkohlenstoff zufließen, der vorher mit seinem gleichen Volumen Schwefelkohlenstoff vermischt wurde; dabei ist Luftzutritt soviel wie möglich auszuschließen. Man nimmt etwas weniger Chlorkohlenstoff als die Gleichung $3 \text{CCl}_4 + 4 \text{AlJ}_3 = 3 \text{CJ}_4 + 4 \text{AlCl}_3$ verlangt. Ist aller Chlorkohlenstoff zugesetzt, so gießt man die Flüssigkeit, eine Lösung von Vierfach-Jodkohlenstoff in Schwefelkohlenstoff, von dem ausgeschiedenen Chloraluminium ab, wäscht sie mit Wasser und destillirt den Schwefelkohlenstoff ab. Auch bei diesen Operationen ist Luftzutritt zu vermeiden, da der gelöste Jodkohlenstoff durch den Sauerstoff der Luft leicht unter Freiwerden von Jod zersetzt wird. Nachdem der Schwefelkohlenstoff im Wasserbad verjagt ist, bleibt ein körnig krystallinischer Rückstand von der Farbe des Jods, den man durch Ueberleiten von trockener Kohlensäure vollständig von Schwefelkohlenstoff befreit, zuerst mit einer Lösung von saurem schwefligsaurem Natron, danach mit Wasser wäscht und endlich an der Luft trocknet. Der so erhaltene dunkelrothe krystallinische Körper ist fast reiner Vierfach-Jodkohlenstoff. Die Ausbeute steigt bis zu 50 pC. der berechneten Menge. Zur weiteren Reinigung löst man ihn nochmals unter Abschlufs der Luft in Schwefelkohlenstoff und läßt durch Abkühlen krystallisiren. Diefes macht man zweckmäßig in zugeschmolzenen Röhren, die in der Mitte stumpfwinkelig gebogen sind. Man bringt Jodkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff in den einen Schenkel, schmilzt zu und erwärmt im Wasserbad; die Lösung läßt man dann in den anderen Schenkel fließen und da erkalten. Wenn der Jodkohlenstoff auskrystallisirt ist, läßt man die Mutterlauge in den ersten Schenkel zurückfließen, schneidet den Schenkel mit den Krystallen ab und vertreibt daraus den Rest von Schwefelkohlenstoff durch einen Strom von Kohlensäure. Diese Krystalle sind durch ein wenig freies Jod schwärzlich gefärbt; läßt man sie einige Zeit an der Luft liegen, so werden sie dunkelroth, indem das freie Jod abdunstet.

Zur Jodbestimmung zersetzte ich die Verbindung mit Na-

triumäthylat; die Verbrennung wurde mit chromsaurem Blei im Luftstrom ausgeführt vor die Substanz, die sich in einem Platinschiffchen befand, war eine Schicht von „molecularem“ Silber vorgelegt; diese Vorsicht ist unerläßlich, sonst sublimirt Jod in den Chlorcalciumapparat. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

1. 0,241 Grm. Substanz gaben 0,418 AgJ und 0,0095 Ag.
 2. 0,4425 „ „ „ 0,7985 AgJ.
 3. 1,618 Grm. Substanz gaben 0,147 Kohlensäure u. 0,0045 Wasser.
 4. 1,140 „ „ „ 0,100 „ „ 0,0015 „
- In 100 Theilen

	berechnet		gefunden			
	1.	2.	3.	4.	5.	6.
C	12	2,3	—	—	2,47	2,38
J ₄	508	97,7	98,29	97,51	—	—
	520	100,0				

Der Vierfach-Jodkohlenstoff im krystallisirten Zustand ist von dunkelrother Farbe, die übrigens um so heller wird, je kleiner die Krystalle sind; sein Pulver ist lebhaft mennige-roth.

Herr Jéroféeief, Professor an der Universität Petersburg, hatte die Güte, die Krystalle zu messen und theilt mir darüber Folgendes mit:

Die Krystalle gehören dem regulären System an, es sind stets Octaëder. Die Winkelmessungen ergaben zwar ziemlich beträchtliche Abweichungen von dem berechneten Werth ($109^{\circ}28'16''$); so fand ich $108^{\circ}3'$, $108^{\circ}7'$ und $108^{\circ}8'$ für die drei Winkel, welche durch die vier Flächen des Octaëder-eckes gebildet werden; aber die Flächen spiegelten nicht deutlich; da keine Einwirkung auf das polarisirte Licht und kein Dichroismus zu bemerken, so gehören die Krystalle sicher dem regulären System an.

Das spec. Gew. des Jodkohlenstoffs wurde bei $20,2^{\circ}$ gleich 4,32 gefunden; die Bestimmung ist nicht ganz leicht auszuführen, da der Körper nur sehr schwer von Wasser benetzt wird. Der Jodkohlenstoff fängt schon bei gelindem Erwärmen an sich zu zersetzen und Jod zu entwickeln; bei Zutritt der Luft wird zugleich Kohlensäure gebildet. Erhitzt man Jodkohlenstoff bei 100° , während man kohlensäurefreie Luft darüber leitet, die dann in Barytwasser tritt, so wird sofort etwas kohlensaurer Baryt niedergeschlagen und Jod sublimirt. Der Jodkohlenstoff hinterläßt jedoch dabei immer einen Rückstand, selbst wenn er mehrere Stunden lang in dieser Weise erhitzt wird; dieser Rückstand ist nichts anderes als fein zertheilte Kohle. Wahrscheinlich findet die gleiche Zersetzung auch schon bei gewöhnlicher Temperatur statt, nur langsamer. Ist dagegen der Jodkohlenstoff gelöst, sei es in Schwefelkohlen-

stoff, sei es in Methyljodür, welches ihn in großer Menge aufnimmt, oder in Chloroform, Aether, Alkohol u. s. w., so wirkt die Luft sehr entschieden auf ihn ein und Jod wird leicht in Freiheit gesetzt.

Unter Wasser mit Chlor behandelt, verwandelt sich der Jodkohlenstoff in Chlorkohlenstoff, mit Brom geht er in die entsprechende Bromverbindung über. Beim Kochen mit Wasser liefert er Jodoform, das sich mit den Wasserdämpfen verflüchtigt; auch durch schwache Jodwasserstoffsäure in der Wärme wird Jod ausgeschieden und Jodoform gebildet. Alkoholisches Kali zersetzt den Jodkohlenstoff leicht, Schwefelsäure oder wässriges Kali nur schwierig, selbst beim Erhitzen.

Ich beabsichtige meine Untersuchungen auf verschiedene andere Jodverbindungen des Kohlenstoffs und ihre Derivate auszudehnen, sowie auf die Ersetzung des Chlors durch Jod in organischen Verbindungen überhaupt.

St. Petersburg, 11./23. Februar 1874.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium in Greifswald.

86) Ueber das Metatoluidin;

von R. Lorenz.

(Eingelaufen den 2. April 1874.)

Dieses Toluidin ist nur von Beilstein und Kuhlberg *) und auch nur unvollständig untersucht worden, wahrscheinlich weil die Darstellung nach der bis jetzt bekannten Methode sehr umständlich ist. Ich habe keine Versuche zur Auffindung bequemerer Methoden angestellt, sondern zur Gewinnung der Base den von jenen Chemikern angegebenen Weg eingeschlagen und kann in fast allen Punkten die Angaben derselben bestätigen.

Darstellung des Metatoluidins.

Reines Paratoluidin wurde mit dem halben Gewicht Essigsäureanhydrid zusammengebracht, die unter starker Wärmentwicklung entstandene Lösung einige Zeit gekocht, dann destillirt und das zwischen 280° und 340° Uebergehende zur weiteren Verarbeitung genommen. Oder das Paratoluidin wurde am Rückflusskühler 1 Tag mit Eisessig gekocht und dann ebenso behandelt. Das erstarrte Destillat wurde zerrieben und wiederholt mit Wasser ausgekocht, bis die aus dem Filtrat sich abscheidenden Krystalle und das Ungelöste gleichen Schmelzpunkt zeigten.

*) Diese Annalen 156, 83. — Da in diesem Toluidin die Seitenketten die Stellen 1, 8 einnehmen, so habe ich es Metatoluidin genannt, während Beilstein und Kuhlberg es noch als Orthotoluidin auführen.

Dieses *Paraacettoluid* krystallisirte aus Wasser in langen durchsichtigen spröden Nadeln, die bei 142° schmelzen. Es *) wurde in Salpetersäure von 1,42 spec. Gew. eingetragen, die Lösung in kaltes Wasser gegossen, der Niederschlag zerrieben, ausgewaschen und aus verdünntem Weingeist umkrystallisirt. Ausbeute 65 pC. der berechneten Menge.

Das *Metanitroparaacettoluid* krystallisirt in langen gelben; bei 92° schmelzenden Nadeln. — Es wurde mit der berechneten Menge weingeistiger Kalilauge gelinde erwärmt, mit Wasser gefällt und der orangefarbene Niederschlag von *Metanitroparatoluidin* aus Weingeist umkrystallisirt. Daraus schossen dicke rothe Prismen an, die bei 109° schmelzen, während der Schmelzpunkt der aus Wasser krystallisirten Verbindung bei 114° lag. Mit concentrirter Salzsäure übergossen entstand eine schmutzig-gelbe, in warzenförmig vereinigten Nadeln krystallisirende Verbindung, die sich auf Zusatz von Wasser unter Abscheidung der freien Base zersetzte; ein gleiches Verhalten zeigte die salpetersaure Verbindung.

Das *Metanitroparatoluidin* wurde mit käuflicher roher Salpetersäure zum Brei angerührt, salpetrige Säure eingeleitet, die klare hellbräunliche Lösung unter starker Abkühlung mit der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure versetzt und mit Aetherweingeist gewaschen. Diese Diazoverbindung lieferte beim Kochen mit absolutem Alkohol das *Metanitrotoluid*, welches mit Wasser gefällt und mit Wasserdämpfen überdestillirt wurde, wobei im Destillationsgefäß ein Harz zurückblieb. Das *Metanitrotoluid* ist ölförmig, erstarrt in niedriger Temperatur zu einer strahlig-krystallinischen Masse, die bei $+16^{\circ}$ wieder schmilzt.

*) Vergl. Beilstein und Kuhlberg, diese Annalen 155, 23 u. f.

Das Metanitrotoluol endlich reducirte ich mit Salzsäure und Zinn unter Vermeidung zu starker Erwärmung zu *Metatoluidin*, das nach Zusatz überschüssiger Natronlauge mit Wasserdämpfen überdestillirt und nach dem Entwässern mit Kalihydrat rectificirt wurde.

Fast die ganze Menge siedete bei 197° , nur zuletzt stieg das Thermometer auf 205° .

Eigenschaften des Metatoluidins.

Das Metatoluidin ist ein farbloses Oel, das beim Aufbewahren an der Luft dunkler wird und verharzt. Siedepunkt 197° . Spec. Gew. bei $25^{\circ} = 0,998$ (nach Beilstein und Kuhlberg). Ich habe es mit denselben Reagentien behandelt, welche nach Rosenstiehl*) so charakteristisch für die beiden andern Toluidine sind und stelle das Verhalten aller drei hier tabellarisch zusammen.

*) Ann. chim. phys. [1872], 36, 232.

Orthotoluidin: (Pseudotoluidin):

1. Die in SH_2O_4 , H_2O gelöste Base wird mit etwas Chromsäure, die in Schwefelsäure derselben Concentration gelöst

Blaue Färbung, beim Verdünnen mit Wasser in beständiges Roth-violett übergehend.

2. Zur Lösung der Base in SH_2O_4 , H_2O wird etwas Salpetersäure gefügt:

Orange-färbung, bei sehr concentrirter Lösung braun, auf Zusatz von Wasser wieder gelb werdend.

3. Zur Lösung der Base in gleichen Volumen Wasser und Aether werden einige Tropfen einer klaren-Chlorcalciumlösung

Die wässrige Schicht färbt sich erst gelb, dann braun; der abgegossene Aether mit wenig verdünnter Schwefelsäure geschüttelt nimmt eine sehr beständige rothviolette Färbung an.

Metatoluidin:

ist, vermischt;

Gelbbraune Färbung, beim Erwärmen klar bräunlich werdend, auf Zusatz von wenig Wasser in Grünlichgelb übergehend, von mehr Wasser farblos werdend.

Sofort röthliche Färbung, die rasch durch intensives Blutroth in milchfarbenes Dunkelroth übergeht; alsdann auf Zusatz von Wasser orange Färbung.

Die wässrige Schicht wird trübe bräunlichgelb, die ätherische nimmt einen röthlichen Schimmer an; die abgegossene ätherische Schicht mit dem gleichen Volumen Wasser und einem Tropfen verdünnter Schwefelsäure geschüttelt liefert eine schwach violette Färbung der untern Schicht.

Paratoluidin:

Gelbliche Färbung.

Blaue Streifen, welche bald die ganze Flüssigkeit tief blau-färbt; nach 1 Minute geht die Farbe in Violett, dann in Roth und nach einigen Stunden in Braun über.

Keine Reaction.

11. *Zweidrittel oxalsäures Metatoluidin*, $(C_7H_7N)_2(C_2H_2O_4)_2$.

es ein dem Cholesterin ähnliches Aussehen und scheinen das neutrale Salz mit 1 Mol. Krystallwasser zu sein,

welches der Rechnung nach 27,95 pC. Oxalsäure enthalten müßte, während der Versuch 27,90 pC. lieferte.

— Dieses Salz ist äußerst unbeständig. Wird von der überschüssiges Metatoluidin enthaltenden weingeistigen Lösung ein Theil des Weingeistes abdestillirt, so scheidet sich das $\frac{2}{3}$ saure Salz ab; die cholesterinähnlichen Krystalle werden von Wasser kaum benetzt und geben bei anhaltendem gelindem Erwärmen eine trübe Flüssigkeit, welche neben freiem Toluidin das saure Salz enthält; beim Abwaschen mit verdünntem Weingeist wird saures Salz ausgelaugt; beim Waschen mit Aether wird vorzugsweise Toluidin gelöst und der Säuregehalt des Rückstandes steigt.

Schwefelsaures Metatoluidin, $(C_7H_7N)_2SH_2O_4$ Schwach röthlich gefärbte, durchsichtige, strahlig gruppirte lange spröde Nadeln, nicht in Aether, schwer in Weingeist, leichter in Wasser löslich. Sie verlieren über Schwefelsäure und bei 75° Nichts am Gewichte.

1. 0,262 Grm. gebrauchten bis zur Blaufärbung 16,8 CC. $\frac{1}{10}$ Normalnatronlauge.

2. 0,2485 Grm. gebrauchten bis zur Blaufärbung 15,9 CC. $\frac{1}{10}$ Normalnatronlauge.

	Berechnet	Gefunden
		1. 2.
Schwefelsäure	31,41	31,41 31,35.

Löslichkeit in Wasser:

1. 7,898 Grm. Lösung von 14° erforderten 28,8 CC. $\frac{1}{10}$ Normalnatronlauge.

2. 8,174 Grm. Lösung von 14° erforderten 30,8 CC. $\frac{1}{10}$ Normalnatronlauge.

160 Thl. Wasser von 14° lösen 6,25 Thl. Salz.

Löslichkeit in Weingeist von 94 Volproc.:

1. 5,382 Grm. Lösung von 15° erforderten 1,4 CC. $\frac{1}{10}$ Normalnatronlauge.

2. 15,526 Grm. Lösung von 15° erforderten 4,0 CC. $\frac{1}{10}$ Normalnatronlauge.

100 Thl. Weingeist von 15° lösen 0,41 Thl. Salz.

Ein saures schwefelsaures Metatoluidin konnte nicht erhalten werden.

Salpetersaures Metatoluidin, C_7H_5N , NH_4O_3 . Bei langsamer Krystallisation grofse dicke rhombische Tafeln von blafsrother Farbe, schwer in Aether, sehr leicht in Weingeist, weniger leicht in Wasser löslich und damit häufig übersättigte Lösungen bildend. Wirft man einen Krystall in eine übersättigte Lösung, so erstarrt sie zu einem Magma sehr feiner verfilzter Nadeln.

1. 0,385 Grm. gebrauchten bis zur Blaufärbung 22,5 CC. $\frac{1}{10}$ Normalnatronlauge.

2. 0,145 Grm. gebrauchten bis zur Blaufärbung 8,5 CC. $\frac{1}{10}$ Normalnatronlauge.

	Berechnet	Gefunden	
		1.	2.
Salpetersäure	37,06	26,82	26,93

Löslichkeit in Wasser:

1. 4,840 Grm. Lösung von 15°,5 erforderten 40,0 CC. $\frac{1}{10}$ Normalnatronlauge.

2. 4,274 Grm. Lösung von 15°,5 erforderten 35,6 CC. $\frac{1}{10}$ Normalnatronlauge.

100 Thl. Wasser von 15°,5 lösen 16,42 Thl. Salz.

Löslichkeit in Weingeist von 94 Volproc.:

1. 2,634 Grm. Lösung von 15° erforderten 48,7 CC. $\frac{1}{10}$ Normalnatronlauge.

2. 2,126 Grm. Lösung von 15° erforderten 39,5 CC. $\frac{1}{10}$ Normalnatronlauge.

100 Thl. Weingeist von 15° lösen 46,09 Thl. Salz.

Löslichkeit in Aether:

1. 8,980 Grm. Lösung von 15° hinterliessen 0,014 Grm. Salz.

2. 16,940 " " " " 15° " " " " 0,027 " " " "

100 Thl. Aether von 15° lösen 0,16 Thl. Salz.

Salzsaures Metatoluidin, C_7H_5N , $HCCl$. Aus der sehr concentrirten wässerigen Lösung krystallisirt es in rosettförmig gruppirten dünnen Blättchen, aus Weingeist in blafsrothen

1. 0,2365 Grm. gebraucht bis zur Blaufärbung 16,3 GC. $\frac{1}{10}$ Normalnatronlauge.

Berechnet

Gefunden

1. 2.

Signature **25,48** **25,16** **25,80**

1944

2. 0,731 Grm. Lösung von 12° erforderten 25 CC. $\frac{1}{19}$ Normalnatronlauge.

100 Thl. Wasser von 12° lösen 96,80 Thl. Salz.

1. 2,282 Grm. Lösung von 9^o erforderten 61 CC. $\frac{1}{10}$ Normalnatronlauge.

2. 3,124 **83**

100 Thl. Weingeist von 9° lösen, 61,91 Thl. Salz.



• Drei Th. rauchender Schwefelsäure und 1 Thl. Metatoluidin werden 4 Stunden auf 160° bis 175° erhitzt. Die anfangs farblose Lösung färbt sich allmählig dunkler, entwickelt geringe Mengen schwefliger Säure und bildet schliesslich einen braunen, beim Erkalten zähe werdenden Syrup. Beim Verdünnen mit dem sechsfachen Vol. Wasser scheidet sich die Sulfosäure als feinpulvrige grauweiße Masse ab (in Lösung bleibt eine Disulfosäure, siehe unten), die man so lange mit kaltem Wasser wäscht, bis das Ablaufende kaum noch auf Schwefelsäure reagirt und dann in viel kochendem Wasser auflöst. Die Säure scheidet sich beim Erkalten theils in kleinen durchsichtigen harten rhombischen Tafeln, theils in milchweißen Blättchen ab, bildet aber nach dem Umkrystallisiren unter Zusatz von Thierkohle homogene Krystalle.

Dicke weisse fettglänzende rhombische Tafeln ohne Kry-
stallwasser, die erst über 275° ohne vorher zu schmelzen
unter Entwicklung schwefliger Säure verkohlen. Im Wasser
sind sie schwer, in Weingeist nicht löslich.

0,236 Grm. mit rauchender Salpetersäure auf 200° erhitzt lieferten
0,294 Grm. SO_4Ba .

	Berechnet	Gefunden
Schwefel	17,1	17,1

0,0222 Grm. brauchten 1,2 CC. $\frac{1}{10}$ Normalnatronlauge zur Neutralisation

	Berechnet	Gefunden
--	-----------	----------

Moleculargewicht, 187 185

Metatoluidinsulfosaures Baryum, $(\text{C}_7\text{H}_8\text{NSO}_3)_2\text{Ba}, 9\text{H}_2\text{O}$.

Die Säure wurde in Barytwasser gelöst, der Ueberschuss
des Baryums mit Kohlensäure gefällt und das Filtrat einge-
dampft. — Aus concentrirter Lösung dünne Tafeln oder lange
dem Harnstoff gleichende Prismen.

1. 0,444 Grm. verloren bei 160° 0,1075 Wasser.

2. 0,1382 " " " " 0,0352 "

	Berechnet	Gefunden
		1. 2.

Wasser 24,14 24,21 24,02

1. 0,3085 Grm. des trockenen Salzes lieferten 0,141 SO_4Ba .

2. 0,122 " " " " 0,055 "

	Berechnet	Gefunden
--	-----------	----------

Baryum. 26,91 26,87 26,53

Metatoluidinsulfosaures Blei, $(\text{C}_7\text{H}_8\text{NSO}_3)_2\text{Pb}, 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$.

Die Lösung der Säure wurde mit Bleiglätte erwärmt, die
heisse Lösung mit Kohlensäure behandelt und das Filtrat ein-
gedampft. — Harte gelblichgraue Warzen.

1. 0,2695 Grm. verloren bei 180° 0,0255 Wasser.

2. 0,477 " " " " 0,047 "

	Berechnet	Gefunden
--	-----------	----------

Wasser 9,81 9,46 9,55

0,244 Grm. des trockenen Salzes lieferten 0,1285 SO_4Pb .
 0,190

	Berechnet.	Gefunden
		1. 2.
Blei	35,75	35,97 35,46.

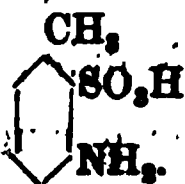
Beim Vermischen der kalt gesättigten Lösung der Metatoluidinsulfosäure mit Bromwasser, bis ein Ueberschuss an Brom durch die Färbung und den Geruch zu erkennen ist, entsteht ein flockiger, aus mikroskopischen Krystallen bestehender Niederschlag. Bei der Destillation der Flüssigkeit schmilzt der Niederschlag und mit den Wasserdämpfen gehen nur geringe Mengen über, die dem Destillat durch Schütteln mit Aether entzogen als die identisch mit dem Rückstande im Destillationsgefäß erkannt wurden. Die wässrige Flüssigkeit im Destillationsgefäß enthielt nur Schwefelsäure und Bromwasserstoffsäure, aber keine organische Substanz gelöst. Der in Wasser unlösliche Theil war

Tribrommetatoluidin, $\text{C}_7\text{H}_6\text{Br}_3\text{N}$. Aus Weingeist unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt bildete es dünne zerbrechliche schwach röthliche Nadeln, die bei 95° schmolzen, bei vorsichtigem Erhitzen unter geringer Zersetzung in feinen schneeweißen Nadeln sublimirten und dann den Schmelzpunkt 101° besaßen. Sie lösen sich nicht in concentrirter Natronlauge und Salzsäure, dagegen in concentrirter Schwefelsäure und werden aus derselben durch Wasser wieder unverändert gefällt.

0,153 Grm. mit Salpetersäure erhitzt lieferten 0,251 AgBr .	
	Berechnet Gefunden
Brom.	69,77 69,81

In die zerriebene und mit Weingeist von 60 pC. übergossene Säure wurde unter Abkühlung salpetrige Säure geleitet, bis eine Probe in starkem Weingeist sich beim Erwärmen völlig klar löste; die auf einem Filter mit kaltem Weingeist ausgewaschene Diazoverbindung wurde mit absolutem

Alkohol auf dem Dampfbade erhitzt, wobei unter starker Stickstoffentwicklung und Auftreten des Geruchs nach Aldehyd Zersetzung eintrat. Die klare rothe Lösung entfärbte sich bei der Neutralisation mit kohlensaurem Baryum; sie wurde filtrirt, mit Schwefelsäure vom Baryum befreit, dann mit kohlensaurem Kalium neutralisirt und mit Thierkohle zur Trockne gebracht. Der heisse weingeistige Auszug des Rückstandes schied beim Stehen Warzen des Kaliumsalzes ab, welches bei 150° getrocknet, mit dem gleichen Gewicht Phosphorchlorid zusammengerieben und gelinde erwärmt und nach beendigter Reaction mit Wasser gewaschen wurde; es hinterblieb ein ölförmiges, nicht erstarrendes Chlorür der Toluolsulfosäure. Dieses lieferte beim Behandeln mit concentrirtem Ammoniak ein Amid, welches aus Wasser krystallisirt den Schmelzpunkt 154° bis 155° , aus Weingeist krystallisirt den Schmelzpunkt 161° besaß. — Nach diesen Ergebnissen unterliegt es keinem Zweifel, daß es das Amid der Orthosulfotoluolsäure die ursprüngliche Säure mithin Metamidoorthosulfotoluolsäure



war.

Metatoluidindisulfosäure. Das Waschwasser und die Mutterlaugen der Monosulfosäure wurden mit kohlensaurem Baryum von Schwefelsäure befreit, dann mit etwas überschüssigem Barytwasser destillirt, wobei aber nur sehr wenig Metatoluidin überging, der überschüssige Baryt mit Kohlensäure gefällt und das Filtrat zur Krystallisation verdunstet. Es resultirte

Saures metatoluidindisulfosaures Baryum,

$[\text{C}_7\text{H}_7\text{N}(\text{SO}_3)_2]_2\text{Ba} \cdot 12\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}?$

Nach dem Umkrystallisiren feine weisse verfilzte Nadeln, die bei 160° unter schwacher Gelbfärbung das Wasser verlieren.

1. 0,1505 Grm. verloren bei 100° 0,040 Wasser.
 2. 0,2715 " " " " 0,0705 " "
 3. 0,267 " " " " 0,068 " "

	Berechnet	Gefunden		
		1.	2.	3.
Wasser	25,18	25,56	25,98	25,40

1. 0,200 Grm. trockenes Salz lieferten 0,0695 SO_4Ba .
 2. 0,299 " " " " 0,070 " "

	Berechnet	Gefunden	
		1.	2.
Baryum	20,48	20,14	20,68

Metatoluidindisulfosaures Blei, $\text{C}_7\text{H}_7\text{N}(\text{SO}_3)_2\text{Pb} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Die Mutterlauge des Baryumsalzes wurde mit Schwefelsäure ausgefällt, das Filtrat mit überschüssigem kohlensaurem Blei eingedampft und der trockne Rückstand mit verdünntem Weingeist ausgekocht. Aus dieser Lösung setzte sich das Bleisalz in harten gelblichweißen Krusten ab, an denen eine bestimmte Krystallform nicht zu erkennen war. Bei längem Liegen an der Luft verlieren sie etwas Krystallwasser. In Wasser sind sie schwer, in absolutem Alkohol nicht löslich.

1. 0,629 Grm. verloren bei 160° 0,046 Wasser.

2. 0,764 " " " " 0,0505 " "

	Berechnet	Gefunden	
		1.	2.
Wasser	7,09	7,61	6,61

1. 0,588 Grm. des trockenen Salzes lieferten 0,370 SO_4Pb .

2. 0,7195 " " " " 0,4525 " "

	Berechnet	Gefunden	
		1.	2.
Blei	43,85	43,86	43,32

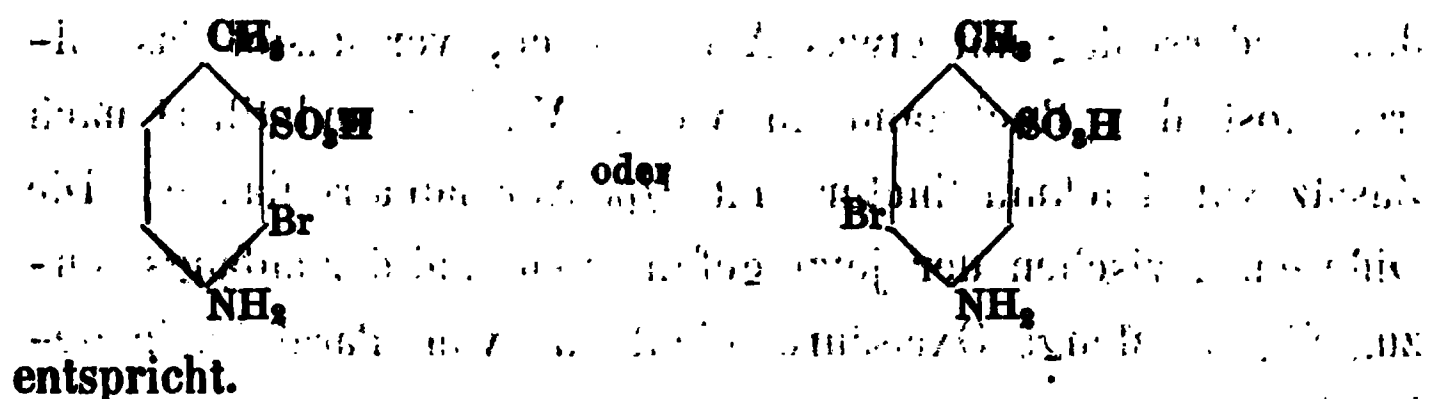
- 0,195 Grm. des trockenen Salzes mit etwas kohlensaurem Blei und rauchender Salpetersäure auf 200° erhitzt lieferten 0,248 SO_4Pb .

	Berechnet	Gefunden	
		1.	2.
Schwefel	13,46	13,48	

Es wurde versucht, die freie Metatoluidindisulfosäure aus dem Bleisalz mit Schwefelwasserstoff abzuscheiden. Beim Ab-

scheiden, ob die Sulfurylgruppe in ihr die Stelle 4 oder 5 einnimmt. Das ist abhängig von der Stellung der Sulfurylgruppe im Ausgangsmaterial.

Um zu einer Metabromsulfotoluolsäure von bestimmter Constitution zu gelangen, ging ich von der von Jensen*) untersuchten Paramidoorthosulfotoluolsäure aus, welche bei Behandlung mit Brom, auch wenn dieses in grossem Ueberschuss angewandt wird, nur eine Monobromamidosulfotoluolsäure liefert, deren Constitution dem Schema



Die Paramidoorthosulfotoluolsäure lässt sich durch Erwärmen des Paratoluidins mit rauchender Schwefelsäure darstellen, worüber v. Pechmann in einer folgenden Abhandlung ausführlich berichtet wird.

Sie entsteht ferner bei der Reduction der Paranitroorthosulfotoluolsäure mit Schwefelammonium. Jensen übergoss festes Paranitrotoluol mit reiner Schwefelsäure und leitete so lange Schwefelsäureanhydrid unter Erwärmung hinzu, bis eine Probe in Wasser sich klar auflöste; die wässrige Lösung wurde mit kohlensaurem Baryum oder kohlensaurem Blei behandelt, das paranitrosulfotoluolsäure Baryum oder Blei in das Ammoniumsalz verwandelt und dieses auf bekannte Weise mit Schwefelammonium reducirt.

Nach zahlreichen im hiesigen Laboratorium ausgeführten Versuchen kann ich das folgende Verfahren als das vortheilhafteste zur Darstellung grösserer Mengen der Paramidoorthosulfotoluolsäure und der Orthoamidoparasulfotoluolsäure empfehlen.

*) Inauguraldissertation, Greifswald 1873.

In eine Anzahl Literkolben werden je 200 CC. Toluol und 200 CC. rauchender Schwefelsäure gebracht und durch Umschütteln mit einander vereinigt. Das Schütteln muß anfangs vorsichtig, zuletzt heftiger geschehen, weil zu Anfang eine bedeutende Erhöhung der Temperatur eintritt, und erst wenn diese wieder sinkt die Lösung der letzten Antheile des Toluols durch innigere Berührung mit der Schwefelsäure befördert werden muß. Nach etwa einer Stunde ist in der Regel die Verbindung des Toluols mit der Schwefelsäure vollendet und ein dickflüssiges oder auch krystallinisch erstarrtes Gemenge von Ortho- und Parasulfotoluolsäure entstanden. Zu diesem Gemenge setzt man tropfenweise Salpetersäure von 1,5 spec. Gewicht, wobei nach jedem Zusatz tüchtig umgeschüttelt und mit weiterem Zusatz gewartet wird, bis die sehr heiß gewordene Mischung sich wieder abgekühlt hat. Die Einwirkung der Salpetersäure ist vollendet, wenn auch nach Zusatz einer größeren Menge derselben keine Erwärmung mehr wahrnehmbar ist. Die beiden Sulfosäuren sind durch diese Operation in Paranitroorthosulfotoluolsäure und Orthonitroparasulfotoluolsäure übergeführt.

Man gießt sie unter Umrühren in etwa das sechsfache Vol. Wasser, colirt nach mehrstündigem Stehen von etwas abgeschiedenem Binitrotoluol und neutralisirt mit Kalkhydrat. Der gefällte Gyps wird auf einem Spitzbeutel gesammelt, nach dem Abfließen der Flüssigkeit nochmals mit heißem Wasser angerührt, wieder auf den Spitzbeutel gebracht und zuletzt tüchtig abgepresst. Zur Trennung der beiden Nitrosulfotoluolsäuren können mehrere Wege eingeschlagen werden.

Es wird entweder die Flüssigkeit, welche die Calciumsalze enthält, zur Krystallisation verdampft und das zuerst anschießende orthonitroparasulfotoluolsäure Calcium von dem später herauskrystallisirenden paranitroorthosulfotoluolsäuren Calcium getrennt; da aber die Differenz in der Löslichkeit beider

Calciumsalze nicht sehr groß ist, so muß in der Regel mit den aus ihnen dargestellten Amidosulfosäuren noch ein Trennungsverfahren eingeschlagen werden.

Oder man fällt mit verdünnter Schwefelsäure aus der Lösung der Calciumsalze das Calcium, neutralisirt mit kohlensaurem Blei und trennt die beiden Bleisalze durch Krystallisation. Das orthonitroparasulfotoluolsaure Blei ist so viel schwerer löslich als das Salz der anderen Säure, daß sich die Trennung leicht vollständig bewirken läßt.

Aus der heißen Lösung der Calcium- oder Bleisalze wird mit kohlensaurem Ammonium kohlensaures Calcium oder Blei gefällt, das Filtrat mit concentrirtem wässerigem Ammoniak vermischt und nun ein rascher Strom Schwefelwasserstoff hindurchgeleitet. Es ist nicht leicht zu erkennen, wann genügend Schwefelwasserstoff eingeleitet ist. Zu Anfang findet Erwärmung statt und es scheidet sich Schwefel in reichlicher Menge aus, bald kühlt sich die Flüssigkeit wieder ab und es ist keine Reaction mehr wahrzunehmen. In der Regel wurde dann bis zum folgenden Tage stehen gelassen und nun nochmals Schwefelwasserstoff eingeleitet und die Reduction als beendet angesehen, wenn durchaus keine Temperaturerhöhung mehr wahrzunehmen war.

Die Lösung wird in Schalen abgedampft, bis alles Schwefelammonium verflüchtigt ist, vom abgeschiedenen Schwefel filtrirt und das Filtrat mit Salzsäure bis zur stark sauren Reaction vermischt. Nach 12 Stunden haben sich die beiden Säuren Orthoamidoparasulfotoluolsäure und Paramidoorthosulfotoluolsäure fast vollständig abgeschieden, die Mutterlaugen enthalten neben viel Salmiak nur noch geringe Mengen derselben, die sich durch Abdampfen u. s. w. nur mühsam vom Salmiak befreien lassen und immer dunkel gefärbt erscheinen. Hat man die schon vorher vollständig getrennten Nitrosäuren mit Schwefelammonium behandelt, so gewinnt man natürlich

auch sogleich die reinen Amidosäuren, welche nach ein- oder zweimaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle vollkommen farblos sind.

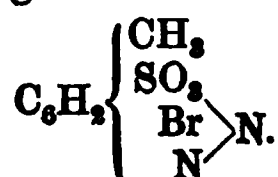
Waren dagegen die Nitrosäuren nicht ganz rein, wenn man sie z. B. nur als Calciumsalze getrennt hatte, so wird jede der Amidosäuren mit der andern verunreinigt sein. Man verwandelt sie dann durch Auflösen in Barytwasser in die Baryumsalze, verdunstet die Lösung im Wasserbade bis eine Salzkruste auf der Oberfläche sich bildet und lässt mehrere Tage stehen. Die erste Krystallisation von reinem orthoamidoparasulfotoluolsaurem Baryum wird herausgenommen, die Mutterlauge wieder eingedampft, stehen gelassen u. s. w., und dieses so oft wiederholt, bis sich auch bei längerem Stehen keine Krystalle mehr bilden. In der Mutterlauge ist dann nur noch das sehr leicht lösliche paramidoorthosulfotoluolsaure Baryum. Die Baryumsalze werden in heissem Wasser gelöst und mit der genau hinreichenden Menge verdünnter Schwefelsäure das Baryum gefällt; das heisse Filtrat setzt beim Erkalten die Säuren ab.

Die Orthoamidoparasulfotoluolsäure und Paramidoorthosulfotoluolsäure lassen sich leicht an der Krystallform unterscheiden, erstere krystallisirt in Nadeln und Prismen, letztere in Rhomboëdern. Ferner wird die wässerige Lösung der Orthoamidosäure in der Wärme durch Eisenchlorid dunkel violett, die Paramidosäure roth gefärbt. Trägt man in einige Tropfen rauchender Salpetersäure etwas fein gepulverte Orthoamidosäure, so löst sie sich ohne Färbung und nach dem Verdünnen mit Wasser entsteht, wenn die Lösung concentrirt ist, ein Niederschlag; beim Kochen der mit Wasser verdünnten Lösung färbt sie sich nur gelb. Die Paramidosäure löst sich ebenfalls in rauchender Salpetersäure, giebt aber mit Wasser verdünnt keinen Niederschlag und kocht man die verdünnte Lösung, so tritt blutrothe Färbung ein.

Zu den von mir beabsichtigten Versuchen diene mir die Paramidoorthosulfotoluolsäure. Sie wurde durch Zusatz von Brom zu ihrer heißen wässerigen Lösung in die einfach gebromte Säure verwandelt, welche sich zum Theil schon beim Erkalten, zum Theil nach dem Abdampfen der von Bromwasserstoff stark sauren Lösung in Nadeln abschied. Jensen hat diese Säure schon beschrieben und ich kann seine Angaben vollständig bestätigen. In dieser Metabromparamidoorthosulfotoluolsäure ersetzte ich nach der Methode von Griess die Gruppe NH_2 durch H und gelangte so zu der Metabromorthosulfotoluolsäure.

Die fein zerriebene gebromte Säure wurde in wenig Wasser suspendirt und mehrere Stunden salpetrige Säure durch den Brei geleitet; die Einwirkung schien nur sehr langsam vor sich zu gehen und Erwärmung konnte nicht wahrgenommen werden. Weit besser ging die Reaction, als die fein gepulverte Säure in absolutem Alkohol vertheilt und dann salpetrige Säure eingeleitet wurde. Der Brei wurde krystallinisch, nahm eine hellrothe Farbe an und wurde dann auf einem Filter gesammelt und getrocknet.

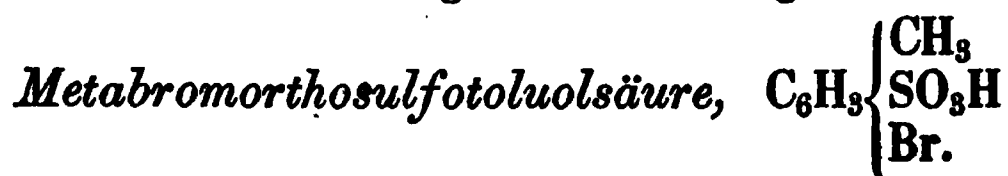
Die Zusammensetzung dieser *Diazoverbindung* ist:



Beim Erhitzen auf dem Platinblech verpufft sie. Von Wasser wird sie in der Kälte nicht, beim Erwärmen unter Stickgasentwicklung und Bildung von Bromsulfokresolsäure zersetzt. Dieses Verhalten wurde zur Analyse benutzt.

0,273 Grm. lieferten 22 CC. N bei 10°,5 und 788 Mm. entsprechend 9,97 N; obige Formel verlangt 10,10 N.

Mit absolutem Alkohol zerlegt sich die Diazoverbindung beim Erwärmen unter Stickgasentwicklung und Bildung der



Diese Zersetzung erfolgt weit leichter als bei den meisten ähnlichen Diazoverbindungen schon beim Erwärmen mit Alkohol im offenen Gefäß und nicht erst wenn der Siedepunkt durch Eintauchen des Ableitungsrohrs in eine Quecksilbersäule erhöht worden ist. Die stark gefärbte Lösung wurde im Wasserbade eingedampft und der zurückbleibende braune Syrup — der keine Neigung zu krystallisiren zeigte — mit Wasser verdünnt und mit kohlensaurem Blei gekocht. Das gut krystallisirende Bleisalz wurde zur Darstellung der übrigen Verbindungen benutzt.

Die aus dem Bleisalz mit Schwefelwasserstoff abgeschiedene Säure bleibt beim Verdunsten ihrer Lösung als schwach gelb gefärbter Syrup, der in der Kälte krystallinisch erstarrt. Unter dem Mikroskop lassen sich deutlich ausgebildete weisse rhombische Tafeln erkennen, die sehr zerfließlich sind.

Aus den Salzen scheint die Identität dieser Säure mit der β -Säure Wroblevsky's hervorzugehen, obgleich nicht immer derselbe Krystallwassergehalt gefunden wurde. Es spricht hiefür auch die Aehnlichkeit der bei Behandlung mit Salpetersäure aus beiden Säuren entstehenden Nitroverbindungen.

Metabromsulfotoluolsaures Kalium, $C_7H_6BrSO_3K, H_2O$. — Dünne grofse rhombische Tafeln, schwach gelblich gefärbt und glänzend. Beim Erhitzen auf 150° entweicht das Krystallwasser und sie werden matt.

0,433 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 150° 0,026 Wasser

0,356 Grm. lufttrockenes Salz lieferten 0,104 SO_4K_2 .

	Berechnet	Gefunden
Wasser	5,86	6,00
Kalium	13,56	13,33

Wroblevsky beschreibt sein Kaliumsalz ebenso, giebt aber keinen Krystallwassergehalt an.

Metabromsulfotoluolsaures Natrium, $C_7H_6BrSO_3Na, \frac{1}{2}H_2O$. — Beim langsamen Verdunsten der wässerigen Lösung stark

glänzende gelbe Schuppen, aus Weingeist zerfließliche Warzen; in Wasser und Weingeist sehr leicht löslich. Das Krystallwasser entweicht nicht über Schwefelsäure, sondern erst in höherer Temperatur.

0,154 Grm. aus Wasser angeschossen verloren 0,005 Wasser.

0,149 Grm. wasserfreies Salz lieferten 0,0375 SO_4Na_2 .

	Berechnet	Gefunden
Wasser	3,19	3,24
Natrium	8,42	8,12

Metabromsulfotoluols. Baryum, $(\text{C}_7\text{H}_6\text{BrSO}_3)_2\text{Ba}$, $2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$.

— Feine rosettenförmig gruppirte Blättchen oder silberglänzende weiße Schuppen, sehr leicht löslich in Wasser. Das lufttrockene Salz verliert über Schwefelsäure $1\frac{1}{2}$ Mol., bei 160° den Rest des Wassers.

0,173 Grm. verloren bei 160° 0,0115 Wasser.

0,1615 Grm. trockenes Salz lieferten 0,0594 SO_4Ba .

	Berechnet	Gefunden
Wasser	6,59	6,64
Baryum	21,50	21,61

W r o b l e v s k y giebt den Wassergehalt nur zu $1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ an.

Metabromsulfotoluols. Strontium, $(\text{C}_7\text{H}_6\text{BrSO}_3)_2\text{Sr}$, $2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$.

— Feine glänzende gelbe Nadeln, gemengt mit einigen Schüppchen. Das lufttrockene Salz verliert über Schwefelsäure 1 Mol., bei 160° den Rest des Wassers.

0,6535 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 160° 0,475 Wasser.

0,345 Grm. trockenes Salz lieferten 0,106 SO_4Sr .

	Berechnet	Gefunden
Wasser	7,13	7,27
Strontium	14,89	14,63

Metabromsulfotoluols. Kupfer, $(\text{C}_7\text{H}_6\text{BrSO}_3)_2\text{Cu}$, $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$.

— Zeisiggrüne, glänzende Blättchen, bei sehr langsamer Krystallisation solide Prismen, sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in starkem Alkohol. Absoluter Alkohol fällt das Salz aus der wässerigen Lösung in grünlichblauen Körnern.

0,384 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren bei 150° 0,006 Wasser.

0,375 Grm. des trockenen Salzes lieferten 0,052 Kupferoxyd.

	Berechnet	Gefunden
Wasser	1,57	1,56
Kupfer	11,19	11,04

Metabromsulfotoluolsaures Blei. Das Salz wurde in zwei Formen mit verschiedenem Krystallwassergehalt gewonnen.

1. $(C_7H_6BrSO_3)_2Pb, 3\frac{1}{2}H_2O$. Gelbe zarte Säulen, die sich zu Warzen gruppieren, über Schwefelsäure $\frac{1}{2}H_2O$, bei 150° den Rest verlieren und dabei zu einem weissen Pulver zerfallen

1,9837 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 150° 0,1615 Wasser.

0,821 Grm. wasserfreies Salz lieferte 0,189 SO_4Pb .

	Berechnet	Gefunden
Wasser	8,18	8,19
Blei	29,27	29,56

2. $C_7H_6BrSO_3)_2Pb, 5 H_2O$. Hellgelbe, stark glänzende Nadeln, die über Schwefelsäure Farbe und Glanz unter Verlust von $1 H_2O$ einbüßen; der Rest des Wassers entweicht bei 150° und bei 180° tritt Zersetzung ein.

0,547 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 150° 0,061 Wasser.

0,444 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 150° 0,050 Wasser.

0,393 Grm. wasserfreies Salz lieferten 0,1662 SO_4Pb .

0,565 Grm. wasserfreies Salz lieferten nach Entfernung des Bleies beim Erhitzen mit Salpetersäure auf 200° 0,300 $AgBr$.

	Berechnet	Gefunden
Wasser	11,20	11,15 11,29
Blei	29,27	28,92
Brom	22,63	22,59.

Wroblevsky fand in seinem Bleisalz nur $3 H_2O$.

Metabromsulfotoluolchlorür, $C_7H_6BrSO_2Cl$. Das trockene Natriumsalz wurde mit dem gleichen Gewicht Phosphorchlorid gelinde erwärmt, nach beendigter Reaction das Product mit Wasser gewaschen und das zurückbleibende eigenthümlich riechende Oel in Aether gelöst. Aus der ätherischen Lösung setzte sich beim Verdunsten das Chlorür ölförmig ab, erstarrte jedoch in einer Kältemischung zu einer strahlig krystallinischen Masse, die bei gewöhnlicher Temperatur wieder flüssig wurde.

Metabromsulfotoluolamid, $C_7H_6BrSO_2NH_2$. — Das Chlorür

wurde mit concentrirtem wässerigem Ammoniak übergossen, im Wasserbade bis zur Vertreibung des überschüssigen Ammoniaks erwärmt und die abgeschiedene Krystallmasse mit kaltem Wasser gewaschen und aus heissem Wasser umkrystallisirt. — Das Amid bildet feine weisse Nadeln, nach dem Trocknen fast wie Baumwolle aussehend, sehr schwer in Wasser, sehr leicht in Weingeist und Aether löslich und daraus in glänzenden Schuppen anschießend, ziemlich leicht in Chloroform löslich und daraus in gelben soliden Nadeln krystallisirend; concentrirte Schwefelsäure löst das Amid leicht.

Die aus Wasser angeschossenen feinen Nadeln schmolzen bei 155° , die aus Aether und Weingeist abgeschiedenen Schuppen bei 154° und die aus Chloroform angeschossenen soliden gelben Nadeln bei 165° , und als diese letzteren aus heissem Wasser umkrystallisirt wurden, aus welchem sich wieder weisse zarte Nadeln absetzten, lag der Schmelzpunkt bei 162° . Durch das Umkrystallisiren aus Chloroform scheint eine Verunreinigung entfernt zu sein und glaube ich den Schmelzpunkt des reinen Amids bei 162° bis 165° annehmen zu müssen.

Nitrometabromorthosulfotoluolsäure. Einige Salze dieser Säure wurden durch Behandeln der Salze der Metabromsulfotoluolsäure mit rauchender Salpetersäure dargestellt.

Nitrometabromsulfotoluols. Natrium, $C_7H_5Br(NO_2)SO_3Na$. — Das Natriumsalz der Bromsulfotoluolsäure wurde in rauchende Salpetersäure eingetragen, nach Zusatz von Wasser zur Trockne gedampft und der Rückstand aus Wasser umkrystallisirt. Glanzlose gelbe Körner, die kein Krystallwasser enthalten und sich leicht in Wasser lösen.

Nitrometabromsulfotoluols. Baryum, $[C_7H_5Br(NO_2)SO_3]_2Ba, 3\frac{1}{2}H_2O$. — Das bromsulfotoluols. Baryum wurde mit rauchender Salpetersäure übergossen, die Salpetersäure im Wasserbade

verjagt und der Rückstand mit Weingeist ausgezogen. Der weingeistige Auszug hinterliefs beim Eindampfen die freie Nitrosäure, die mit Barytwasser neutralisirt und zur Krystallisation verdunstet wurde. Hellgelbe glänzende, rosettenartig gruppirte Nadeln, leicht löslich in Wasser und Weingeist.

0,228 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 150° 0,018 Wasser.

0,210 Grm. wasserfreies Salz lieferten 0,069 SO₄Ba.

	Berechnet	Gefunden
Wasser	7,97	7,89
Baryum	18,84	18,61

Nitrometabromsulfotoluols. Calcium, [C₇H₅Br(NO₂)SO₃]₂Ca, 5 H₂O. — Die aus dem Baryumsalz mit Schwefelsäure abgeschiedene Säure wurde mit kohlensaurem Calcium neutralisirt und das eingedampfte Filtrat aus Alkohol umkrystallisirt. Grofse gelbe schwach glänzende Säulen.

0,357 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 150° 0,046 Wasser.

0,213 Grm. wasserfreies Salz lieferten 0,047 SO₄Ca.

Wasser	12,50	12,88
Calcium	6,34	6,47.

Zum Schluss will ich hier noch einige Beobachtungen anführen, welche ich selbst nicht weiter verfolgen konnte, die aber zu ausführlicheren Arbeiten im hiesigen Laboratorium Veranlassung gegeben haben.

Beim Kochen der freien Metabromorthosulfotoluolsäure mit feuchtem Silberoxyd, um das Silbersalz darzustellen, schied sich sogleich Bromsilber ab und es bildete sich eine Kresolsulfosäure, deren Kaliumsalz in schönen derben Nadeln krystallisirt. Dasselbe Verhalten zeigte die Orthobrommetasulfotoluolsäure, nur mußte zur vollständigen Entfernung des Broms eine concentrirtere Lösung mit Silberoxyd gekocht werden. Auch beim Eindampfen der Lösung der Metabrom-

paramidoorthosulfotoluolsäure so wie der Metabromparakresol-orthosulfosäure mit Silberoxyd wird alles Brom fortgenommen.

Es ist gewiss eine bemerkenswerthe Erscheinung, dass das unter anderen Verhältnissen so fest im Benzolkern zurückgehaltene Brom sich mit Leichtigkeit durch wechselseitige Zersetzung austauschen lässt, wenn noch eine grössere Anzahl Wasserstoffatome des Benzols durch Radicale ersetzt worden ist. Bei Fortnahme des Broms mit Silberoxyd scheint an dessen Stelle immer HO zu treten; diese Reaction deutet daher einen bequemen Weg zur Darstellung verschiedener Kresolverbindungen von bestimmter Constitution an.

Die Amidosulfosäuren zeigen gegen rauchende Salpetersäure ein eigenthümliches Verhalten, sie werden von derselben in Nitrodiazoverbindungen *) verwandelt.

Die getrocknete und fein gepulverte *Paramidoorthosulfotoluolsäure* löst sich beim Eintragen in stark abgekühlte rauchende Salpetersäure ohne Gasentwicklung und Färbung auf, nur bei Erhöhung der Temperatur nimmt die Lösung eine rothe Farbe an. Wird die Flüssigkeit in flachen Schalen über Kalk der Verdunstung überlassen, so scheiden sich grosse gut ausgebildete Krystalle von der Farbe des Nitroprussidnatriums ab, die alle Eigenschaften der Diazoverbindungen besitzen. Sie verpuffen beim Erhitzen auf dem Platinblech und zerlegen sich mit Wasser schon bei gelindem Erwärmen unter Stickgasentwicklung und Bildung einer Nitrokresolsulfosäure.

0,112 Grm. lieferten 11 CO. N bei 10°,5 und 763 MM., entsprechend 11,47 pC. N.

*) Die Nitrodiazoverbindungen der Orthoamidoparasulfotoluolsäure, der Paramidoorthosulfotoluolsäure und Paramidometasulfotoluolsäure werden jetzt untersucht. L i m p r i c h t.

Die Formel $C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} CH_3 \\ SO_3 \\ NO_2 \\ N \end{array} \right\} N$ verlangt 11,52 pC. N.

Das Bleisalz der Nitrokresolsulfosäure lieferte 47,71 pC. Pb., die Rechnung verlangt 47,26 pC.

Die *Metabromparamidoorthosulfotoluolsäure* giebt bei gleicher Behandlung mit rauchender Salpetersäure eine rothe Lösung, aus welcher nach vorsichtigem Verdünnen mit wenig Wasser bei längerem Stehen gelb gefärbte glänzende Blättchen sich abscheiden. Diese verpuffen beim Erhitzen auf dem Platinblech, lösen sich in Wasser unter Stickgasentwicklung und Bildung einer Nitrobromkresolsulfosäure und zersetzen sich auch leicht beim Erwärmen mit Weingeist.

0,167 Grm lieferten 11,5 CC. N bei 10°,5 und 776 MM., entsprechend 8,44 pC. N.

Die Formel $C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} CH_3 \\ SO_3 \\ NO_2 \\ N \\ Br \end{array} \right\} N$ verlangt 8,67 pC.

Das Bleisalz der Nitrobromkresolsulfosäure lieferte 40,26 pC. Pb., die Rechnung verlangt 40,01 pC.

Greifswald, den 30. März 1874.

89) Ueber die Orthoamidoparasulfotoluolsäure;

von Dr. *M. Hayduck*.

(Eingelaufen den 9. April 1878.)

Erste Abhandlung.

Es liegen schon einige Angaben über diese Säure vor von Beck *), Beilstein und Kuhlberg **) und Engelhardt und Latschinoff ***), die sich auf Beschreibung der freien Säure und einiger Salze und ihr Verhalten gegen salpetrige Säure beschränken; mit salpetriger Säure soll eine krystallisirbare Diazoverbindung entstehen, die mit Wasser unter Stickstoffentwicklung eine Kresolsulfosäure liefert, deren Salze leicht zersetzbar und unkrystallisirbar sind.

Ich ging bei der Darstellung der Säure von der Ortho-nitroparasulfotoluolsäure aus und schlug das Verfahren ein, welches von Weckwarth in der vorstehenden Abhandlung †) ausführlich beschrieben worden ist.

Die *Orthoamidoparasulfotoluolsäure* $C_6H_3 \begin{cases} CH_3 \\ NH_2, H_2O \\ SO_3H \end{cases}$

krystallisirt aus heifs gesättigter Lösung in langen weissen Nadeln, aus verdünnterer Lösung in soliden vierseitigen Prismen; 100 Thl. Wasser lösen bei 11° 0,974 Thl. der Säure; in heissem Wasser ist sie viel leichter, in Alkohol fast gar nicht löslich. Ueber Schwefelsäure entweicht das Krystallwasser langsam aber vollständig und die Krystalle werden weifs und undurchsichtig; beim Erhitzen auf

*) Zeitschrift für Chemie, 1869, 211.

**) Diese Annalen 155, 21.

***) Zeitschrift für Chemie, 1869, 621.

†) Seite 198.

dem Platinblech verknistern die Krystalle und verbrennen dann unter Zurücklassung schwer verbrennlicher Kohle; beim Erhitzen im Röhrchen zersetzen sie sich ohne vorher zu schmelzen. Mit concentrirter Salzsäure auf 200° erwärmt tritt keine Veränderung ein.

1,1014 Grm. der lufttrockenen Säure verloren über Schwefelsäure 0,0962 Wasser.

0,6074 Grm. der wasserfreien Säure mit Salpetersäure erhitzt lieferten 0,773 SO₄Ba.

	Berechnet	Gefunden
Wasser	8,8	8,7
Schwefel	17,1	17,4.

Baryumsalz, [C₇H₆(NH₂)SO₃]₂Ba, 2½ H₂O. Weisse vierseitige Tafeln, die leicht röthliche Färbung annehmen, sich leicht in Wasser lösen und das Krystallwasser theilweise über Schwefelsäure verlieren.

1,1926 Grm. verloren bei 180° 0,0984 Wasser.

1,0942 Grm. des wasserfreien Salzes lieferten 0,4992 SO₄Ba.

	Berechnet	Gefunden
Wasser	8,1	8,2
Baryum	26,9	26,7.

Bleisalz, [C₇H₆(NH₂)SO₃]₂Pb. Gut ausgebildete gelblich gefärbte Prismen, ohne Krystallwasser und viel schwerer löslich als das Baryumsalz.

1,4162 Grm. mit kohlensaurem Ammonium gefällt und der Niederschlag geglüht lieferten 0,5374 PbO.

	Berechnet	Gefunden
Blei	35,7	35,2.

Das Verhalten der *Diazoverbindung* gegen *Bromwasserstoff* ist analog dem der übrigen Verbindungen ähnlicher Constitution. In der Kälte wirkt die concentrirte wässerige Lösung der Säure kaum ein, in der Wärme entwickelt sich stürmisch Stickgas und die klare Lösung läßt beim Verdampfen im Wasserbade einen braunen syrupförmigen Rückstand, in welchem sich beim Stehen über Schwefelsäure feine mikroskopische Nadeln aus-

bilden. Die bei dieser Reaction. entstehende Verbindung ist eine Bromsulfotoluolsäure, über deren Constitution nach Art der Entstehung kein Zweifel sein kann: Es ist die

Orthobromparasulfotoluolsäure. — Von den vom Orthobromtoluol sich ableitenden Sulfosäuren ist bis jetzt nur die von Hübner und Post *) beschriebene Orthobrommetasulfotoluolsäure bekannt, welche von der meinigen wesentlich abweicht.

Kaliumsalz, $C_7H_6BrSO_3K$. Weisse warzenförmige Aggregate, aus sehr feinen mikroskopischen Nadeln zusammengesetzt, die sich leicht in Wasser lösen.

Sie enthalten kein Krystallwasser.

0,4588 Grm. lieferten beim Glühen mit Schwefelsäure 0,1328 SO_4K_2

	Berechnet	Gefunden
Kalium	13,55	13,01.

Baryumsalz, $(C_7H_6BrSO_3)_2Ba$, $2H_2O$. Schneeweisse, unregelmäßig ausgebildete mikroskopische Tafeln, die in kaltem Wasser schwerlöslich sind und über Schwefelsäure kein Wasser verlieren.

0,2672 Grm. verloren bei 160° 0,0144 Wasser.

0,2402 Grm. des wasserfreien Salzes lieferten 0,0886 SO_4Ba .

	Berechnet	Gefunden
Wasser	5,35	5,39
Baryum	21,50	21,64.

Bleisalz, $(C_7H_6BrSO_3)_2Pb$, $2\frac{1}{2}H_2O$. Weisse warzenförmige Massen ohne deutlich erkennbare Form der Krystallindividuen, in kaltem Wasser schwer löslich. Ueber Schwefelsäure entweicht sehr langsam ein Theil des Krystallwassers.

0,6744 Grm. verloren bei 130° 0,0424 Wasser.

0,632 Grm. des wasserfreien Salzes lieferten 0,2638 SO_4Pb .

	Berechnet	Gefunden
Wasser	5,98	6,28
Blei	29,27	28,51

Chlorür, $C_7H_6BrSO_3Cl$. Das Kaliumsalz wurde mit Phos-

*) Diese Annalen 169, 34.

phorchlorid erhitzt und das Product mit Wasser gewaschen. Es blieb das Chlorür ölförmig zurück, erstarrte aber beim Stehen über Schwefelsäure zu einer Krystallmasse, die bei 54° schmolz.

Amid, $C_7H_6BrSO_2NH_2$. Das Chlorür wurde mit concentrirtem wässerigem Ammoniak erwärmt und das Amid durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heißem Wasser unter Zusatz von Thierkohle gereinigt. Weiße mikroskopische Prismen, die bei 151° schmelzen, in Wasser schwer, in Weingeist leicht löslich sind.

0,4372 Grm. lieferten 0,3268 AgBr.

	Berechnet	Gefunden
Brom	32,0	31,8

Bei der *Destillation* der Orthoamidoparasulfotoluolsäure mit *Kalihydrat* geht viel Ammoniak und ein basisches Oel in geringer Menge über, welches nach Rosenstiehl's Methoden geprüft als *Anilin* erkannt wurde. Dieses auffallende Verhalten, denn statt Anilin wurde das Auftreten von Toluidin erwartet, fand seine Erklärung, als die Säure nur kürzere Zeit mit dem vierfachen Gew. Kalihydrat in einer Kupferschale geschmolzen wurde. Hierbei die richtige Temperatur und die hinreichende Dauer der Einwirkung zu treffen ist sehr schwer, da einerseits die Amidosäure schwierig von Kalihydrat angegriffen wird, andererseits bei zu sehr gesteigerter Temperatur Verlust durch Entwicklung von Anilindämpfen stattfindet.

Die dunkelbraun gefärbte Schmelze wurde in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure angesäuert, wobei viel schweflige Säure entwich, dann mit Aether ausgeschüttelt und der beim Abdestilliren des Aethers bleibende braune krystallinische Rückstand durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heißem Wasser unter Zusatz von Thierkohle gereinigt. Diese Krystalle waren

Anthranilsäure. Sie wurde in gut ausgebildeten, schwach

bräunlich gefärbten Prismen erhalten, konnte bei sehr vorsichtigem Erhitzen theilweise in langen weissen Nadeln sublimirt werden, schmolz bei 145° und löste sich leicht in heissem Wasser, Weingeist und Aether. Mit Alkalien und Säuren ging sie krystallisirende Verbindungen ein, mit Salpetersäure erhitzt, bildete sie Pikrinsäure, eine Probe in wässriger Lösung mit salpetriger Säure behandelt lieferte Salicylsäure, die an der charakteristischen Reaction mit Eisenchlorid erkannt wurde. — Eine kleine Menge der trocknen Säure wurde in einem mit Ableitungsrohr versehenen Probirrohr im Oelbade auf 180° erhitzt, es entwickelte sich Kohlensäure, die in Kalkwasser einen Niederschlag hervorbrachte, und im kälteren Theil des Rohrs setzten sich Oeltropfen ab, die alle Reactionen des Anilins zeigten. — Zur Analyse konnte nur wenig Substanz verwandt werden.

0,1204 Grm. lieferten 0,275 Kohlensäure und 0,0578 Wasser.

Berechnet nach der Formel

	$C_7H_7NO_2$	Gefunden
C	61,8	62,2
H	5,1	5,3.

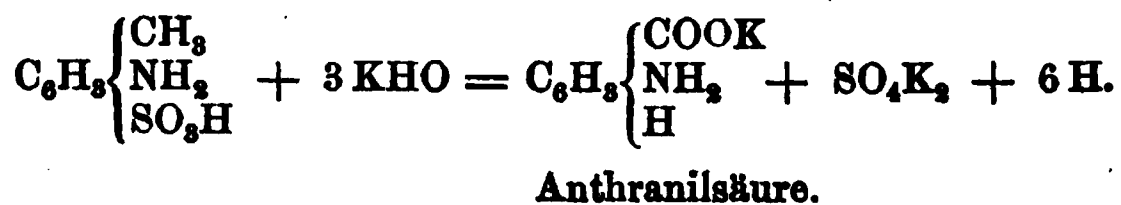
Ferner wurde noch das *Baryumsalz* dargestellt, welches leicht lösliche, etwas gefärbte, krystallwasserfreie Blättchen bildete.

0,1902 Grm. lieferten 0,107 SO_4Ba .

Berechnet nach der Formel:

	$(C_7H_6NO_2)_2Ba$	Gefunden
Baryum	33,49	33,1

In dieser Amidosulfosäure wird beim Schmelzen mit Kalihydrat die Sulfurylgruppe nicht wie es sonst in der Regel geschieht durch HO, sondern durch H ersetzt und ausserdem CH_3 zu COOH oxydirt:



Dafs nichts destoweniger schweflige Säure beim Ansäuern der Schmelze auftritt, hat seinen Grund in der Reduction der in obiger Gleichung aufgeführten Schwefelsäure durch den Wasserstoff.

Es wurde auch der Versuch ausgeführt, in der Amidosäure durch Erhitzen mit *ameisensaurem Natrium* an Stelle des Sulfuryls Carboxyl einzuführen, jedoch ohne Erfolg. Auch nach anhaltendem sehr starkem Erhitzen wurde die Amidosäure wieder unverändert aus der Schmelze abgeschieden.

Die Orthoamidoparasulfotoluolsäure giebt bei der Destillation mit *Braunstein und verdünnter Schwefelsäure* ein deutlich nach Chinon riechendes Destillat *). Beim Ausschütteln desselben mit Aether nimmt dieser eine intensive rothe Färbung an und hinterlässt beim Verdunsten kleine, unter dem Mikroskop erkennbare Täfelchen, jedoch in so geringer Menge, dafs eine Wiederholung des Versuchs nicht lohnend erschien — Leichter lassen sich *gechlorte Toluchinone* durch Behandlung der Amidosäure mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium darstellen.

Die Amidosäure wurde mit *Salzsäure* übergossen und unter gelindem Erwärmen *chlorsaures Kalium* in kleinen Portionen hinzugefügt. Zu Anfang erstarrte das Gemenge zu einem Krystallbrei, wahrscheinlich durch Bildung einer gechlorten Amidosäure, bei fortgesetztem Eintragen des chlorsauren Kaliums wurde die Flüssigkeit wieder klar und schied einen gelblichen harzigen Körper ab. Mit dem Eintragen wurde aufgehört, als freies Chlor in gröfserer Menge sich entwickelte, was eintrat, als eine der Amidosäure etwa gleiche Menge chlorsaures Kalium verbraucht war. Es wurde mit Wasser verdünnt, der Niederschlag mit Wasser ausgewaschen, in dem er sich nicht löste und dann in heifsem Weingeist ge-

*) Vergl. Ador und Meyer, diese Ann. 189, 7.

löst, aus welchem grofse glänzende gelblich gefärbte Krystallblätter von *Trichlororthotoluchinon*, $C_6 \begin{matrix} CH_3 \\ O_2 \\ Cl_3 \end{matrix}$ anschossen.

Sie färbten sich beim Liegen an der Luft dunkler, besaßen den starken charakteristischen Chinongeruch, schmolzen unter Braunfärbung bei 232° und liefsen sich mit Wasserdämpfen überdestilliren. In Natronlauge lösten sie sich mit tiefbrauner Farbe und aus der Lösung setzten sich nach einiger Zeit nadelförmige Krystalle ab.

0,2976 Grm. lieferten 0,5596 Chlorsilber.

Berechnet nach der Formel



Gefunden

Chlor

47,2

46,5

Aus der Analyse ist ersichtlich, dafs die Substanz noch mit einer chlorärmeren verunreinigt sein mufste, und in der That wurden beim Verdampfen der Mutterlauge, aus welcher sich diese Verbindung abgeschieden hatte, noch Krystalle mit niedrigerem Schmelzpunkt gewonnen.

Ueber *Trichlortoluchinon* liegen schon Untersuchungen von Graebe und Borgmann *) und von Borgmann **) vor, die es aus dem Kresol des Steinkohlentheers darstellten. Später wiederholte Southworth *) diese Versuche mit den getrennten Modificationen des Kresols und aus seinen Angaben geht hervor, dafs mein *Trichlortoluchinon* identisch mit dem ist, welches von ihm aus dem Orthokresol erhalten wurde. Ich erhitzte mein *Trichlortoluchinon* mit schwefliger Säure mehrere Stunden auf 120° im zugeschmolzenen Rohr und unterwarf den aus nadelförmigen Krystallen bestehenden Röhreninhalt der Destillation mit Wasserdämpfen, wobei aber nur

*) Zeitschr. f. Chemie 1868, 118.

**) Diese Annalen 153, 248.

***) Diese Annalen 153, 276.

Spuren eines krystallinischen Körpers übergangen. Der Rückstand wurde aus verdünntem Weingeist unter Zusatz von schwefliger Säure umkrystallisirt und stellte dann federartige Krystalle dar, die sich kaum in Wasser, leicht in Alkohol lösten. Sie schmolzen bei 197°, während Borgmann und Southworth den Schmelzpunkt ihres Trichlortoluhydrochinons zu 212° angeben. Diese Abweichung im Schmelzpunkt rührt wahrscheinlich von einer Beimengung einer weniger gechlorten Verbindung her, denn

0,2786 Grm. lieferten 0,5126 AgCl, entsprechend 45,51 pC. Cl, während die Formel $C_6H_3(OH)_2SO_3H$ 46,8 pC. Cl verlangt.

Aus der Orthoamidoparasulfotoluolsäure entsteht bei Behandlung mit Brom nur eine Verbindung, einerlei ob das Brom in geringer Menge oder in grossem Ueberschuss zugesetzt wird; die



Auf Zusatz des Broms zu einer mässig verdünnten Lösung verschwindet die Farbe desselben sofort, bis auf 1 Mol. der Säure 2 Mol. Brom hinzugefügt sind, ein weiterer Zusatz ist ohne Einwirkung. Es scheidet sich dabei die gebromte Säure als weisser Niederschlag aus, der zuweilen die ganze Flüssigkeit erstarren macht und in der abfiltrirten Flüssigkeit ist nur Bromwasserstoff nachzuweisen. Der Niederschlag wird mit kaltem Wasser ausgewaschen und in heissem Wasser gelöst, aus welchem er beim Erkalten wieder herauskrystallisirt. Die vollständige Löslichkeit in heissem Wasser so wie in verdünntem Ammoniak beweisen, dass kein gebromtes Toluidin entstanden ist.

Aus heissem Wasser krystallisirt die Säure in langen

Haarfeinen Nadeln, die beim Trocknen sehr zusammenfallen und eine seidenglänzende Masse bilden, aus heißem Alkohol schleift sie in sternförmig gruppirten Nadeln an, in Wasser und Alkohol ist sie in der Kälte schwer, in der Siedehitze leicht löslich. Das Krystallwasser entweicht nicht über Schwefelsäure, sondern erst in höherer Temperatur, wobei die Krystalle zu einem matten Pulver zerfallen, das beim Liegen an der Luft das Wasser begierig wieder anzieht. Stärker erhitzt schwärzt sich die Säure bei 150° ohne zu schmelzen. Sie wird beim Kochen mit Kalilauge nicht verändert und verkohlt beim Schmelzen mit Kalihydrat ohne zur Untersuchung brauchbare Producte zu liefern. Natriumamalgam entzieht ihr das Brom leicht und vollständig.

1,0855 Grm. verloren bei 120° 0,0522 Wasser.

0,6268 " " " " 0,031 " "

0,4518 Grm. der wasserfreien Säure lieferten 0,8306 SO_4Ba .

0,2224 " " " " 0,2484 AgBr .

	Berechnet	Gefunden
Wasser	4,9	4,8 4,9
Schwefel	9,27	10,0
Brom	46,3	46,8

Baryumsalz, $[\text{C}_7\text{H}_4\text{Br}_2(\text{NH}_2)\text{SO}_3]_2\text{Ba}$, $9\text{H}_2\text{O}$. Kugelförmig vereinigte kleine Nadeln von schwach bräunlicher Farbe, die sich in Wasser leicht lösen und das Krystallwasser schon über Schwefelsäure verlieren.

0,6704 Grm. verloren über Schwefelsäure 0,1082 Wasser.

0,499 " wasserfreies Salz lieferten 0,1404 SO_4Ba .

0,8002 " " " " 0,2252 SO_4Ba .

	Berechnet	Gefunden
Wasser	16,4	16,1
Baryum	16,6	16,5 16,5

Versuche über die Stellung des Broms in dieser Säure behalte ich mir vor.

Die *Diazoverbindung* der Orthoamidoparasulfotoluolsäure

entsteht leicht bei Einwirkung salpetriger Säure. Wird diese zu der in Wasser suspendirten Säure, unter Abkühlung geleitet, so tritt unter schwacher Stickgasentwicklung Lösung ein, aber aus der Lösung läßt sich die neue Verbindung nicht unzersetzt gewinnen. Leitet man die salpetrige Säure zu der in absolutem Alkohol suspendirten Amidosäure, so findet keine Einwirkung statt. Wendet man aber eine Mischung gleicher Volume Wasser und Alkohol an, so geht die Umwandlung, wenn auch langsam, doch vollständig vor sich und ist vollendet, wenn eine herausgenommene Probe unter dem Mikroskop nur Krystalle der Diazoverbindung erkennen läßt. Diese bleibt fast vollständig ungelöst, der abfiltrirte Weingeist hinterläßt beim Verdunsten nur einen sehr geringen Rückstand.

Die *Diazoorthoamidoparasulfotoluolsäure*, $C_6H_5 \begin{matrix} CH_3 \\ N > N \\ SO_3 \end{matrix}$

besteht aus gut ausgebildeten mikroskopischen monoklinen Prismen, die dem unbewaffneten Auge als weißes Pulver erscheinen; sie explodirt durch den Schlag eines Hammers und verbrennt beim Erhitzen auf dem Platinblech lebhaft unter Zurücklassung einer voluminösen Kohle. In kaltem Wasser ist sie ohne bemerkbare Zersetzung löslich, beim Erwärmen tritt lebhafte Stickgasentwicklung ein. Von Alkalien wird sie sogleich unter Braunfärbung zersetzt.

0,3094 Grm. lieferten mit Wasser erhitzt 36 CC. N bei 7° und 764 MM.

Berechnet. Gefunden.

Stickstoff 14,1 14,1

Die beim Kochen mit Wasser entstandene Lösung ist braun gefärbt und hinterläßt beim Verdunsten einen braunen, nicht krystallisirenden Syrup von *Orthokresolparasulfosäure*.

Das *Baryumsalz* dieser Säure schied sich beim Verdunsten seiner Lösung über Schwefelsäure als braun gefärbte körnige Masse ab, die auch bei Behandlung mit Thierkohle nicht entfärbt wurde.

0,2902 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes lieferten 0,1386 SO₃Ba.

Berechnet nach der Formel

$[C_7H_6(OH)SO_3]_2Ba$ Gefunden

Baryum 26,81 27,6

Aus dieser Orthokresolsulfosäure entstand beim Schmelzen mit Kalihydrat keine Bioxybenzoësäure, wie erwartet wurde, sondern *Salicylsäure*.

Sie wurde mit dem dreifachen Gewicht Kalihydrat in einer Kupferschale so stark erhitzt, dass die Masse gerade in Fluss blieb, die Schmelze in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure angesäuert, wobei schweflige Säure entwich und mit Aether ausgeschüttelt. Der Aether hinterliess beim Verdunsten ein mit Krystallen durchsetztes braunes Oel von phenolartigem Geruch, welches an kohlensaures Ammonium nur die Krystalle abgab. Diese wurden aus der ammoniakalischen Lösung wieder mit verdünnter Schwefelsäure gefällt und durch Sublimation im Kohlensäurestrom gereinigt.

Sie bildeten lange weisse, bei 158° schmelzende Nadeln, lösten sich in Weingeist, Aether und heissem Wasser leicht auf und gaben mit Eisenchlorid eine intensiv violette Färbung.

0,2376 Grm. lieferten 0,5326 Kohlensäure und 0,1048 Wasser.

Berechnet für die Formel

$C_7H_6O_3$ Gefunden

C 60,87 61,15

H 4,35 4,88

Die Analogie der Zersetzungen der Orthoamidoparasulfotoluolsäure und der Orthokresolparasulfosäure beim Schmelzen mit Kalihydrat lässt sich nicht verkennen, erstere liefert Amidobenzoësäure, letztere Oxybenzoësäure, in beiden Fällen wird die Sulfurylgruppe durch H ersetzt.

Bemerken will ich noch, dass bei zu starkem Erhitzen der Orthokresolsulfosäure mit Kalihydrat nur Oxalsäure gefunden wurde.

Baryumsalz, $[C_7H_6(C_2H_5O)SO_3]_2Ba, 3.H_2O.$ → Aus con-

centrirten Lösungen, weisse mikroskopische zu Warzen vereinigte Prismen, aus verdünnteren Lösungen mit bloßem Auge erkennbare Nadeln, leicht in heissem, ziemlich schwer in kaltem Wasser löslich. Das Krystallwasser entweicht nicht über Schwefelsäure.

0,4294 Grm. verloren bei 160° 0,037 Wasser.

0,3844 Grm. verloren bei 160° 0,0342 Wasser.

0,3924 Grm. des wasserfreien Salzes lieferten 0,1614 SO_4Ba ,

0,4472 " " " " " 0,1846 "

0,588 " " " " " 0,8068 Kohlensäure

und 0,218 Wasser.

0,5792 Grm. des wasserfreien Salzes in das Kaliumsalz verwandelt lieferten nach dem Erhitzen mit Salpetersäure 0,485 SO_4Ba .

	Berechnet	Gefunden
Wasser	8,69	8,6 8,8
für das wasserfreie Salz		
C	38,09	37,72
H	3,88	4,04
S	11,2	11,5
Ba	24,16	24,16 24,26

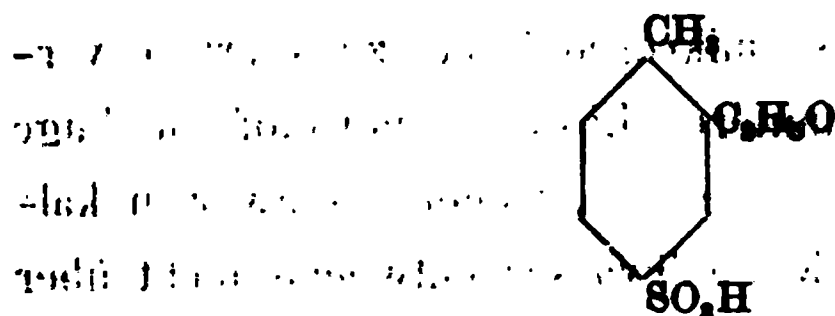
Bleisalz, $[\text{C}_7\text{H}_6(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{SO}_3]_2\text{Pb} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. — Lange haarfeine weisse seideglänzende, zu Büscheln vereinigte Nadeln, leicht löslich in heissem Wasser. Ueber Schwefelsäure entweicht das Krystallwasser nicht.

0,4402 Grm. verloren bei 130° 0,0342 Wasser.

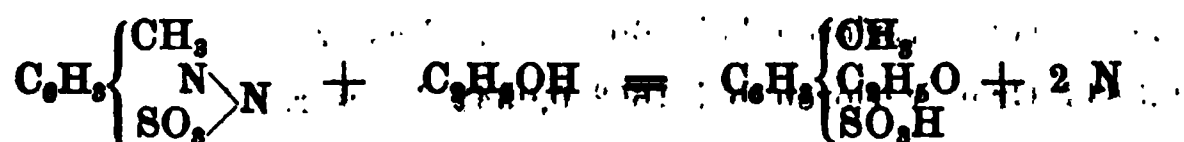
0,406 Grm. des wasserfreien Salzes lieferten 0,196 SO_4Pb .

	Berechnet	Gefunden
Wasser	7,81	7,76
Blei	32,49	32,75

Absoluter Alkohol zersetzt die *Diazoverbindung* nicht so wie ihre Isomeren. Es wird nicht unter Stickgasentwicklung und Oxydation des Weingeistes zu Aldehyd eine Parasulfotoluolsäure gebildet, sondern das Aethyl tritt mit in die neue Verbindung ein und es entsteht *Aethylkresolsulfosäure*.



nach der Gleichung



Die Zersetzung erfolgt schon beim Kochen der Diazoverbindung mit absolutem Alkohol bei gewöhnlichem Druck, die Lösung giebt beim Abdampfen einen braunen Syrup der neuen Säure, welche sogleich zu Salzen verarbeitet wurde.

Kaliumsalz, $\text{C}_7\text{H}_5(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{SO}_3\text{K}, \text{H}_2\text{O}$. — Aus dem Baryumsalz mit kohlelsaurem Kalium dargestellt. Perlmutterglänzende weisse Nadeln, die zu dünnen Lamellen vereinigt sind, sich sehr leicht in Wasser, ziemlich leicht in absolutem Alkohol lösen. Das Krystallwasser entweicht über Schwefelsäure.

0,5794 Grm. verloren über Schwefelsäure 0,045 Wasser.

0,5844 Grm. des wasserfreien Salzes lieferten 0,1776 SO_4K_2 .

	Berechnet	Gefunden
Wasser	6,6	6,76
Kalium	15,42	14,93

Chlorür, $\text{C}_7\text{H}_5(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{SO}_2\text{Cl}$. — Aus dem Kaliumsalz mit Phosphorchlorid dargestellt bildete es nach dem Waschen mit Wasser ein schwach gelblich gefärbtes Oel, in welchem sich beim Stehen über Schwefelsäure rhombische Tafeln ausschieden.

Amid, $\text{C}_7\text{H}_5(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{SO}_2\text{NH}_2$. — Es wurde aus dem Chlorür mit wässerigem Ammoniak dargestellt und bestand nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus kleinen glänzenden Blättchen, welche bei 137° schmolzen, sich schwer in heissem Wasser, fast nicht in kaltem Wasser, leicht in Weingeist lösten.

0,210 Grm. lieferten 0,2292 SO_4Ba .

	Berechnet	Gefunden
Schwefel	14,88	14,95

Um das auffallende Verhalten der Diazoverbindung gegen Alkohole noch weiter zu prüfen, wurde derselbe Versuch mit *Methylalkohol* ausgeführt und auch hier eine *Methylkresolsulfosäure* erhalten. — Sie blieb beim Verdunsten als syrupartige Masse, deren *Baryumsalz* $[C_7H_4(CH_3O)SO_2]_2Ba, 2H_2O$ in kleinen glänzenden Blättern krystallisirte, die in Wasser etwas leichter löslich waren als die entsprechende Aethylverbindung. Das Krystallwasser entweicht nicht über Schwefelsäure.

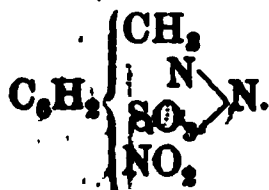
0,483 Grm. verloren bei 160° 0,0278 Wasser.

0,4052 Grm. des wasserfreien Salzes lieferten 0,1764 SO_4Ba .

	Berechnet	Gefunden
Wasser	6,26	6,42
Baryum	25,4	25,5

Als endlich die Diazoverbindung mit *Eisessig* zersetzt wurde, trat eine Säure auf, in welche Acetyl eingetreten war und die krystallisirende Salze bildete. Diese Reaction ist jedoch nicht einfach und es ist mir noch nicht gelungen, sie zu entziffern, weshalb ich den Bericht darüber für die zweite Abhandlung mir vorbehalte.

Die Orthoamidoparasulfotoluolsäure löst sich in rauchender Salpetersäure unter Bildung einer *Nitrodiazoverbindung*.



Die entwässerte und fein zerriebene Amidosäure muß in kleinen Portionen in die abgekühlte Salpetersäure eingetragen und die klare Lösung mit dem mehrfachen Vol. eiskalten Wassers verdünnt werden. Es scheidet sich die Nitrodiazoverbindung als weißer voluminöser Niederschlag ab, der mit kaltem Wasser gewaschen, abgepresst und über Schwefelsäure getrocknet wird. Aus der Mutterlauge setzen sich beim Stehen noch einige mit bloßem Auge erkennbare längliche Ta-

fein derselben Verbindung ab, während der mit Wasser erhaltene Niederschlag nur unter dem Mikroskop kleine Prismen erkennen läßt. Sie nimmt beim Liegen an der Luft eine röthlichgelbe Farbe an, verpufft beim Erhitzen auf dem Platinblech unter Zurücklassung einer voluminösen Kohle und explodirt durch den Schlag eines Hammers. In kaltem Wasser ist sie fast unlöslich und wird kaum davon zersetzt, in kochendem Wasser löst sie sich langsam unter Stickgasentwicklung; absoluter Alkohol ist ohne Einwirkung, selbst wenn der Siedepunkt durch den Druck einer Quecksilbersäule von 400 Mm. erhöht wird. Salzsäure wirkt nur langsam zersetzend; Kalilauge löst sie augenblicklich mit brauner Farbe, und auf Zusatz einer Säure wird sie theilweise unverändert wieder gefällt; mit Ammoniak entsteht eine blutrothe Lösung.

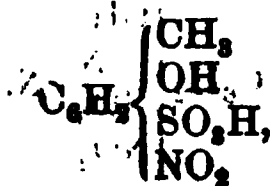
0,160 Grm. lieferten 16 CC. N. bei 14° und 774 MM.

0,106 Grm. lieferten 11 CC. N. bei 15° und 768 MM.

	Berechnet	Gefunden
Stickstoff	11,5	11,9 12,2.

Wird die salpetersäurehaltige Flüssigkeit, aus welcher sich die Nitrodiazoverbindung abgeschieden hat, eingedampft, so bleibt Oxalsäure als Rückstand.

Aus der Nitrodiazoverbindung entsteht beim Kochen mit Wasser *Nitroorthokresolparasulfosäure*,



welche beim Verdunsten der Lösung syrupförmig zurückbleibt, im Vacuum über Schwefelsäure aber zu einem zerfließlichen körnigen Krystallbrei erstarrt.

Das *Baryumsalz*, $[\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)(\text{SO}_3)\text{O}]_2\text{Ba}_2 \cdot 6\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ dieser Säure bildet sich beim Erwärmen derselben mit Barytwasser und Entfernung des überschüssigen Baryts mit Kohlensäure. Aus der gelbroth gefärbten Lösung setzt es sich nach der Concentration in orangerothen, büschelförmig ver-

einigten Nadeln ab, die in heissem Wasser leicht löslich sind, über Schwefelsäure das Krystallwasser nicht, sondern erst bei 110° verlieren und dann eine hellgelbe Farbe besitzen und beim Erhitzen auf dem Platinblech unter lebhaftem Funken- sprühen verbrennen.

0,4222 Grm. verloren bei 110° 0,0576 Wasser.

0,3646 Grm. des wasserfreien Salzes lieferten 0,2292 SO₄Ba.

	Berechnet	Gefunden
Wasser	13,7	13,6
Baryum	37,2	36,9

Kohlensäure fällt, wie schon aus der Darstellung dieses Salzes hervorgeht, die Lösung nicht, wenn aber mit Schwefel- säure die Hälfte des Baryums entfernt oder die freie Säure mit kohlensaurem Baryum gekocht wird, entsteht ein *Baryum- salz* [C₇H₅(NO₂)SO₃O]₂Ba, 5 H₂O, das in honiggelben harten, gut ausgebildeten Krystallen von beträchtlicher Grösse anschiesst; es sind flache monoklinische Prismen, an zwei gegenüberste- henden Seitenkanten durch Flächen abgestumpft. In Wasser ist dieses Salz leichter löslich als das vorhergehende. Das Krystallwasser entweicht nicht über Schwefelsäure.

0,5752 Grm. verloren bei 120° 0,0738 Wasser.

0,5014 Grm. des wasserfreien Salzes lieferten 0,1944 SO₄Ba.

0,3796 Grm. des wasserfreien Salzes lieferten 0,386 Kohlensäure und 0,0858 Wasser.

	Berechnet	Gefunden
Wasser	13,0	12,8
für das wasserfreie Salz		
C	27,9	27,6
H	2,0	2,5
Ba	22,7	22,7

Aus der Nitrodiazoverbindung entsteht bei Behandlung mit Bromwasserstoffsäure in der Wärme Nitroorthobrom- parasulfotoluolsäure. Sie bleibt nach vollständigem Ver- dampfen der überschüssigen Bromwasserstoffsäure als gelblich gefärbter Syrup, der nach kurzer Zeit erstarrt.

Baryumsalz, $[C_7H_5Br(NO_2)SO_3]_2Ba, 3 H_2O$. Es krystallisiert in atlasglänzenden, büschelförmig vereinigten Nadeln; verbrennt beim Erhitzen mit Heftigkeit; löst sich schwer in kaltem, leicht in heißem Wasser. Ueber Schwefelsäure entweicht das Krystallwasser nicht.

0,598 Grm. verloren bei 130° 0,040 Wasser.

0,5567 Grm. des wasserfreien Salzes lieferten 0,178 SO_4Ba .

0,4858 Grm. des wasserfreien Salzes lieferten 0,3634 Kohlensäure
0,0724 Wasser.

	Berechnet	Gefunden
Wasser	6,9	6,7;
für das wasserfreie Salz		
C	23,1	22,74
H	1,87	1,83
Ba	18,84	18,78

Ein Versuch, aus der Nitrodiazoverbindung durch Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure eine Disulfosäure zu gewinnen, gab nicht das gewünschte Resultat. Es wirkte nur das Wasser der Schwefelsäure und es entstand dieselbe Nitrokresolsulfosäure, die oben beschrieben ist. Die Nitrodiazoverbindung löste sich schnell unter Braunfärbung und Stickgasentwicklung und die mit Wasser verdünnte und mit kohlensäurem Baryum neutralisirte Lösung lieferte beim Verdunsten das **Baryumsalz** $[C_7H_5(NO_2)(SO_3)O]_2Ba, 5 H_2O$.

0,398 Grm. verloren bei 120° 0,0498 Wasser.

0,3432 Grm. des wasserfreien Salzes lieferten 0,134 SO_4Ba .

	Berechnet	Gefunden
Wasser	13,0	12,67
Baryum	22,7	22,96

Es ist schon erwähnt, dass absoluter Alkohol nicht zersetzend auf die Nitrodiazoverbindung einwirkt. Als an Stelle desselben Amylalkohol genommen wurde, trat allerdings Zersetzung ein, aber nach Verjagung des Amylalkohols blieb eine harzige Masse zurück, aus der beim Kochen mit Baryt-

Wasser eine gut krystallisirende Verbindung nicht gewonnen werden konnte. Auch die Reduction der Nitrodiazoverbindung mit Schwefelammonium hat bis jetzt zu keinen glatten Resultaten geführt und ich muss diese und andere Versuche vor ihrer Veröffentlichung nochmals wiederholen.

Greifswald, 7. April 1874.

90) Ueber ein neues Nitrotoluidin;

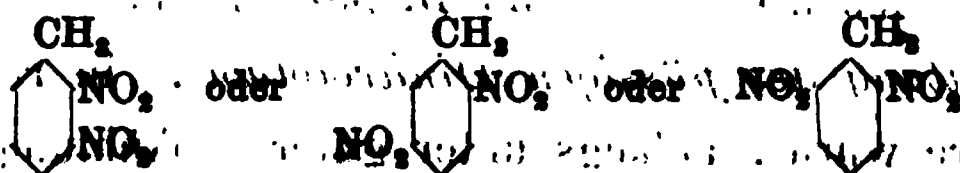
von Dr. O. Cunerth.

(Eingelaufen den 25. April 1874.)

Es ist bekannt, dass beim Nitriren des Toluols zwei Modificationen des Nitrotoluols erhalten werden: die Para- und Orthoverbindung; ferner, dass aus dem Paranitrotoluol bei nochmaliger Behandlung mit concentrirter Salpetersäure nur ein Dinitrotoluol,



aus dem Orthonitrotoluol dagegen wenigstens zwei Modificationen der Dinitroverbindung entstehen. Von diesen letzteren ist die eine ebenfalls die krystallisirende und bei 71° schmelzende Orthoparaverbindung, die andere ist flüssig und die Stellung der Nitrogruppen in ihr kann sein



Dieses flüssige Dinitrotoluol ist von Rosenfeld *)

*) Annal. chim. phys. (1872) 37, 470.

entdeckt und von ihm nachgewiesen, daß es je nach der Quantität der zum Nitriren genommenen Salpetersäure in wechselnder Menge sich bildet. Das von ihm verwendete Gemenge beider Nitrotoluole bestand aus 13,8 pC. der Para- und 86,2 pC. der Orthoverbindung, welches er bei einem Versuch mit der zehnfachen, bei dem andern mit der vierfachen Menge Salpetersäure von 1,49 spec. Gew. behandelte. Aus seinen Zahlenangaben berechnet sich, daß bei Anwendung der größeren Menge Salpetersäure 52,2 pC., bei Anwendung der geringeren Menge 81,2 pC. des flüssigen Dinitrotoluols aus dem Orthonitrotoluol entstanden waren, während 133 pC. hätten gefunden werden müssen, wenn es vollständig in diese Verbindung übergeführt worden wäre. Diese Zahlen müssen die Menge des gebildeten flüssigen Dinitrotoluols zu hoch angegeben; weil immer etwas von der festen Modification in ihm aufgelöst bleibt; das feste Dinitrotoluol läßt sich nicht vollständig entfernen, worauf man bei der Untersuchung des flüssigen Dinitrotoluols Rücksicht zu nehmen hat, da die aus letzterem dargestellten Verbindungen in den meisten Fällen mit anderen, aus dem festen Dinitrotoluol abstammenden verunreinigt sein werden.

Es war meine Absicht, die Stellung der beiden Gruppen NO_2 in dem flüssigen Dinitrotoluol zu ermitteln, und ich glaubte meinen Zweck am leichtesten durch Umwandlung desselben in ein Nitrotoluidin zu erreichen. Darauf bezügliche Versuche sind schon von E. Döring ausgeführt, die er mir zur Benutzung für die vorliegende Arbeit überliefs; ich werde die von ihm erhaltenen Resultate mit D. bezeichnen.

Darstellung des flüssigen Dinitrotoluols. In rauchende Salpetersäure wurde, anfangs unter guter Abkühlung, Toluol getropft, bis die Einwirkung langsam bedeutend schwächer zu werden, und dann die überschüssige Salpetersäure größtentheils durch gelindes Erwärmen auf dem Kohlenbecken ent-

fernt, wobei zugleich eine Umwandlung des zuerst gebildeten Nitrotoluols in Dinitrotoluol stattfand. Auf Zusatz von Wasser fiel das Dinitrotoluol ölförmig nieder, erstarrte aber, nachdem es mit Wasser, dann mit Sodalösung, um etwas Paranitrobenzoesäure zu entfernen und zuletzt wieder mit Wasser gewaschen worden war, nach einiger Zeit krystallinisch. Die Krystallmasse wurde in starkem Weingeist gelöst, aus welchem sich zuerst Krystallisationen des festen Dinitrotoluols und zuletzt ein Oel abschied, welches das schon von Rosenstiehl beschriebene flüssige Dinitrotoluol war.

Darstellung des Nitrotoluidins aus flüssigem Dinitrotoluol. Das Dinitrotoluol wurde in starkem Weingeist gelöst, concentrirtes Ammoniak hinzugefügt und anhaltend Schwefelwasserstoff eingeleitet. Die Reaction war von Wärmeentwicklung begleitet, nach deren Aufhören die Flüssigkeit 24 Stunden der Ruhe überlassen und dann vom ausgeschiedenen Schwefel abfiltrirt wurde. Das Filtrat wurde vom Weingeist und Schwefelammonium zum Theil durch Destillation befreit, der Rest durch Abdampfen in einer Schale nach Zusatz von Wasser entfernt. Die rückständige Flüssigkeit wurde mit Salzsäure bis zur sauren Reaction vermischt, dann so lange gekocht, als noch schweflige Säure entwich, heiß filtrirt und mit Natronlauge gefällt. Der Niederschlag bestand aus einem Gemenge von zwei Nitrotoluidinen, die, weil sie durch Umkrystallisiren aus heißem Wasser nicht von einander getrennt werden konnten, in die Benzoylverbindung verwandelt wurden; nach vorläufigen Versuchen erschienen die Acetylverbindungen für diesen Zweck weniger geeignet.

Darstellung der Benzoylnitrotoluidine. In mit Steigrohr versehenen $\frac{1}{2}$ -Literkolben wurden je 15 Grm. Chlorbenzoyl und 15 Grm. des vollkommen getrockneten Gemenges der Nitrotoluidine gebracht und anfangs nur sehr gelinde erwärmt, weil die Reaction zuweilen explosionsartig vor sich ging. Nach

Beendigung derselben wurde der noch flüssige Inhalt durch Umschütteln an den Wänden des Glases vertheilt, um das Erstarren am Boden des Gefäßes zu verhindern, denn der hier sich bildende dicke harte Kuchen konnte nur durch Zertrümmern des Glases herausgebracht werden. Zur Reinigung wurde die feste Masse gepulvert, mit verdünnter Salzsäure um etwa noch unangegriffenes Nitrotoluidin fortzuschaffen, darauf mit Sodulösung um Benzoesäure zu entfernen und endlich mit Wasser gewaschen. Der getrocknete Rückstand wurde in einer grossen Menge absoluten Alkohols in der Siedehitze gelöst und durch fractionirte Krystallisation in zwei Benzoylnitroloidine geschieden: ein sehr schwer lösliches, das in langen gelben, bei 168° schmelzenden Nadeln anschiesst und welches die Benzoylverbindung des schon bekannten Orthonitroparatoluidins ist; es stammt von dem festen Dinitrotoluidin ab, welches dem flüssigen Dinitrotoluidin noch beigemengt war, und eine weit leichter lösliche, in kurzen, bei 145° bis 146° schmelzenden Nadeln krystallisirende Verbindung, welche vom flüssigen Dinitrotoluidin deriviren muss und die ich zunächst beschreiben werde.

Benzoylnitrotoluidin. Schmelzpunkt 145° bis 146°. Gelbliche kurze Nadeln, zuweilen auch Warzen, welche nicht in Wasser, leicht in gewöhnlichem Weingeist, sehr leicht in absolutem Alkohol löslich sind. Sie schmelzen bei 145° bis 146°, müssen jedoch, um constanten Schmelzpunkt zu zeigen, häufig umkrystallisirt werden, da ein ölförmiger Körper ihnen hartnäckig anhängt.

0,272 Grm. lieferten 0,6587 Kohlensäure und 0,137 Wasser (D.)

Berechnet nach der Formel

	$C_7H_5(NO_2)NH(C_6H_5O)$	Gefunden
C	65,6	65,5
H	4,7	5,5

Die Zersetzung dieser Verbindung gelingt durch anhaltendes Kochen mit absolutem Alkohol und einer äquivalenten

Menge Kalihydrat, doch ist mehrstündiges Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 150° in zugeschmolzenen Röhren vorzuziehen. Die heisse salzsaure Lösung wird mit Natronlauge gefällt und der Niederschlag von Nitrotoluidin aus heissem Wasser umkrystallisirt.

Nitrotoluidin. Es krystallisirt in langen hellgelben, concentrisch gruppirten Nadeln, die schwer in Wasser, leicht in Weingeist löslich sind. Schmelzpunkt $94^{\circ},5$.

0,360 Grm. lieferten 0,725 Kohlensäure und 0,174 Wasser.

Berechnet nach der Formel

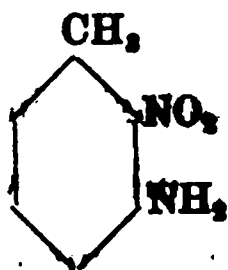
	$C_7H_6(NO_2)NH_2$	Gefunden
C	55,26	54,9
H	5,26	5,36

Ich habe constatirt, dass dieses Nitrotoluidin sich nur in concentrirten Säuren löst und damit äusserst unbeständige Verbindungen bildet.

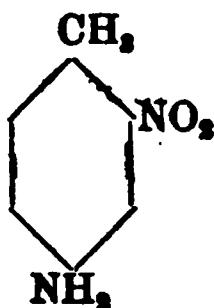
Um die Stellung der Gruppe NO_2 zu ermitteln, wurde das Nitrotoluidin in die Diazoverbindung verwandelt. — Die sehr fein zerriebene Base wurde mit Salpetersäure zum dicken Brei angerührt, dann so lange salpetrige Säure eingeleitet, bis sich Alles gelöst hatte, die schön rothe Lösung mit der berechneten Menge Schwefelsäure langsam vermischt und die schwefelsaure Diazoverbindung mit Alkohol und Aether gefällt. Sie ist eine rothe nicht krystallisirende, beim Stehen sich bald zersetzende Flüssigkeit. Beim Kochen mit absolutem Alkohol wird sie leicht in Nitrotoluol verwandelt, das nach der Destillation mit Wasserdämpfen ein fast farbloses, auch in niedriger Temperatur nicht erstarrendes Oel war. An dieser Eigenschaft konnte es schon als Orthonitrotoluol erkannt werden, zur grösseren Sicherheit wurde es aber noch mit Zinn und Salzsäure in das entsprechende Toluidin übergeführt. Das resultirende Toluidin war ein farbloses Oel, welches die von Rosenstiehl für das Orthotoluidin angegebenen Reactionen sehr schön zeigte und mit Essigsäureanhydrid ein bei 105° schmelzendes Acettoluid lieferte.

Wenn nun durch vorstehende Versuche die Besetzung der Orthostelle mit NO_2 festgestellt ist, so bleibt doch noch der Ort des NH_2 zu ermitteln.

Die Formel

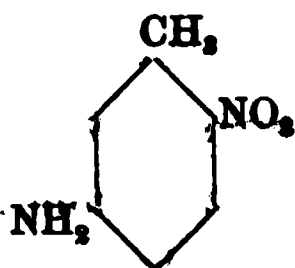


ist ausgeschlossen, denn Beilstein und Kuhlberg *) haben diese Base schon dargestellt und für sie den Schmelzpunkt 133° bis 134° ermittelt. Auch die Formel

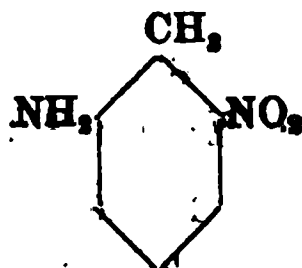


muss verworfen werden, denn sie kommt einem bei $77^\circ,5$ schmelzenden Nitrotoluidin zu **).

Es bleiben also nur noch



und



zwischen welchen die Wahl erst in Folge neuer Versuche getroffen werden kann.

Acetylnitrotoluidin. Das bei $94^\circ,5$ schmelzende Nitrotoluidin wurde mit Essigsäureanhydrid 4 Stunden auf 150° erhitzt, der erkaltete Röhreninhalt in Wasser gegossen, die ausgeschiedene Masse zerrieben, mit Wasser gewaschen und aus heißem Wasser umkrystallisirt. — Glänzende farblose Prismen, schwer löslich in heißem Wasser und bei $155^\circ,5$ schmelzend.

*) Diese Annalen 1858, 348.

**) Beilstein und Kuhlberg, diese Ann. 1855, 14.

0,270 Grm. lieferten 0,552 Kohlensäure und 0,139 Wasser.

Berechnet nach der Formel



Gefunden

C 55,67

55,55

H 5,16

5,33

Aus diesem Acetylnitrotoluidin konnte eine Dinitroverbindung nicht erhalten werden: die concentrirteste Salpetersäure wirkte weder für sich, noch nach Zusatz von Schwefelsäure in der Kälte ein und bei längerem Erhitzen auf 100° erfolgte vollständige Zersetzung; wurde nur kurze Zeit auf 100° mit der Mischung beider Säuren erwärmt, so fällte Wasser ein harziges, zur Untersuchung wenig einladendes Product.

Toluylendiamin. — Der von vorigen Versuchen noch übrig gebliebene geringe Rest von flüssigem Dinitrotoluol wurde mit Salzsäure und Zinn reducirt, mit überschüssiger Natronlauge die Base in Freiheit gesetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Der Aether hinterließ beim Verdampfen ein dunkel gefärbtes, theilweise krystallisirendes Oel, dessen Reinigung durch Umkrystallisiren nicht gelang und welches deshalb in das schwefelsaure Salz verwandelt wurde.

Es krystallisirten zuerst aus der Lösung hellroth gefärbte Prismen von der Zusammensetzung $\text{C}_7\text{H}_6(\text{NH}_2)_2, \text{SH}_2\text{O}_4, 2\text{H}_2\text{O}$; bei gewöhnlicher Temperatur lösten 100 Thl. Wasser 5,64 Thl. des Salzes. — Nach diesen Daten war das Salz das schwefelsaure Orthoparatoluylendiamin^{*)}, welches aus dem im flüssigen Dinitrotoluol vorhandenen Orthoparadinitrotoluol sich gebildet hatte.

Da die von diesen Krystallen filtrirte Mutterlauge beim Verdunsten keine brauchbaren Krystalle mehr lieferte, wurde sie zur Trockne verdampft und der Rückstand mit absolutem

^{*)} Beilstein und Kuhlberg, diese Ann. 158, 350.

Alkohol ausgekocht. Beim Erkalten der alkoholischen Lösung setzten sich kleine feine grünlich gefärbte Nadeln von der Zusammensetzung $C_7H_6(NH_2)_2, SH_2O_4, 1\frac{1}{2} H_2O$ ab.

0,160 Grm. verloren bei 130° 0,020 Wasser.

0,140 Grm. bei 130° getrocknet lieferten 0,147 SO_4Ba .

	Berechnet	Gefunden
Wasser	12,27	12,5
Schwefel	14,5	14,5

5 CC. bei gewöhnlicher Temperatur gesättigter Lösung hinterließen 0,9145 Grm. Rückstand.

100 Thl. der Lösung enthalten 18,29 Thl. Salz.

Von diesem von dem flüssigen Dinitrotoluol sich ableitenden Toluylendiamin wurde zu wenig erhalten, um es einer ausführlichen Untersuchung zu unterwerfen. Das schwefelsaure Salz weicht in Zusammensetzung und Eigenschaften wesentlich von dem des Orthometatoluylendiamins ab, welches Beilstein und Kuhlberg *) beschrieben haben und dieser unvollkommene Versuch bestätigt wenigstens das schon bei Untersuchung des Nitrotoluidins gewonnene Resultat, nämlich dass das zweite NH_2 nur am Orte 5 oder 6 stehen kann.

Einige Verbindungen des Orthonitroparatoluidins, mit welchen ich im Laufe dieser Untersuchung bekannt wurde, will ich hier noch beschreiben.

Benzoylnitrotoluidin. Lange glänzende Nadeln, sehr schwer in Weingeist, etwas mehr in absolutem Alkohol löslich und bei 168° schmelzend.

0,269 Grm. lieferten 0,6465 Kohlensäure und 0,125 Wasser. (D.)

Berechnet nach der Formel

$C_7H_6(NO_2)NH(C_7H_5O)$	Gefunden
C	65,6
H	4,7

*) Diese Annalen 158, 352.

Bei anhaltendem Kochen mit absolutem Alkohol und der äquivalenten Menge Kalihydrat oder beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 150° wird die Verbindung zerlegt unter Abscheidung des Orthonitroparatoluidins, das bei 78° schmilzt.

Benzoyldinitrotoluidin. Vorige Verbindung wurde in abgekühlte rauchende Salpetersäure so lange eingetragen, als noch Lösung stattfand, dann mit Wasser gefällt, der Niederschlag mit Aether gewaschen und aus heissem Weingeist umkrystallisirt.

Farblose flache rhombische Säulen mit abgestumpfter schmaler Seitenkante, sehr schwer löslich in Alkohol und bei 203° schmelzend.

0,285 Grm. lieferten 0,580 Kohlensäure und 0,110 Wasser.

Berechnet nach der Formel



Gefunden

C 55,81

55,43

H 3,65

4,17.

Acetylnitrotoluidin. Orthonitroparatoluidin wurde mit überschüssigem Essigsäureanhydrid mehrere Stunden auf 150° erhitzt, das Product mit kaltem Wasser gewaschen und aus heissem Wasser umkrystallisirt.

Farblose, seideglänzende, oft zolllange Nadeln, die bei 160° schmelzen.

0,311 Grm. lieferten 0,634 Kohlensäure und 0,159 Wasser.

Berechnet nach der Formel



Gefunden

C 55,67

55,59

H 5,16

5,46.

Greifswald, den 23. April 1874.

Ueber die Paramidoorthosulfotoluolsäure *);

von Dr. F. Jensen.

(Eingelaufen den 9. April 1874).

Diese Säure entsteht zugleich mit einer andern bei Behandlung des Paratoluidins **) mit Schwefelsäure und bei Reduction der Paranitroorthosulfotoluolsäure ***). Die letztere Methode habe ich angewandt und bei der Gelegenheit noch einige Derivate der Nitrosulfosäure untersucht, deren Beschreibung ich voranschiebe.

Die Nitrosäure wurde dargestellt durch Vermischen des Paranitrotoluols mit reiner Schwefelsäure und Einleiten von Schwefelsäureanhydrid unter Erwärmung, bis eine Probe sich klar in Wasser löste. Die mit dem drei- bis vierfachen Vol. Wasser verdünnte Lösung scheidet nach dem Erkalten einen Theil der Säure in langen breiten Tafeln aus, während der Rest aus der abgegossenen Flüssigkeit durch Neutralisation mit kohlensaurem Baryum oder kohlensaurem Blei als Baryum- oder Bleisalz gewonnen wird.

Paranitroorthosulfotoluolsäure, $C_7H_6(NO_2)SO_3H$, $2\frac{1}{2}H_2O$, krystallisirt bei langsamem Verdunsten der wässerigen Lösung in gelben, schön ausgebildeten Tafeln oder Säulen des rhombischen Systems, wird bei 130° weich und schmilzt bei $133^\circ,5$,

*) Diese Untersuchung habe ich auf Veranlassung des Prof. Limpricht im Laboratorium der chem. Fabrik von E. Schering in Berlin ausgeführt. Ein Auszug ist in den Ber. d. d. chem. Ges. 7, 55 erschienen.

**) Sell, diese Ann. 126, 157; Malyscheff, Ztschrft. f. Chem. 1869, 213; Buff, Ber. d. d. chem. Ges. 3, 796.

***) Beilstein und Kuhlberg, diese Ann. 155, 8.

in wasserfreiem Zustande schon bei 130° , beim Abkühlen erstarrt die geschmolzene Säure zu feinen wasserfreien Nadeln; bis 150° erhitzt, färbt sie sich dunkel. Sie löst sich leicht in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform. Das Krystallwasser entweicht nicht über Schwefelsäure, sondern erst bei 120° bis 125° .

Die aus der viel freie Schwefelsäure enthaltenden Lösung abgeschiedene Säure enthält kein Krystallwasser.

0,483 Grm. verloren bei 125° 0,0815 Wasser.

0,756 Grm. erforderten zur Neutralisation Kalilauge, enthaltend 0,11341 K.

0,4145 Grm. erforderten zur Neutralisation Kalilauge, enthaltend 0,06179 K.

0,605 Grm. erforderten zur Neutralisation Kalilauge, enthaltend 0,09034 K.

	Berechnet	Gefunden
Wasser	17,17	16,87
$C_7H_6(NO_2)SO_3H$	82,83	83,24 82,71 82,84

0,666 Grm. Säure aus Schwefelsäure krystallisirt erforderten 0,12124 K.
= 18,20 pC. K.

die Rechnung verlangt 18,02 pC. K.

1,1575 Grm. Lösung von 23° erforderten zur Neutralisation 0,11733 K.

0,880 " " " 28° " " " 0,08986 "

100 Thl. Lösung von 23° enthalten 67,71 Thl. Säure mit Krystallwasser.

100 " " " 28° " 71,45 " " " "

Baryumsalz, $[C_7H_6(NO_2)SO_3]_2 Ba, 3 H_2O$. — Lange weisse Nadeln oft zu Büscheln vereinigt, schwer löslich in Wasser. Ueber Schwefelsäure oder bei 120° verliert es nur $2\frac{1}{2} H_2O$, den Rest erst bei 190° . Nach Beilstein und Kuhlberg soll ein alles Krystallwasser über Schwefelsäure, nach Jaworsky *) bei 120° verlieren.

1,85 Grm. verloren in 2 Tagen über Schwefelsäure 0,098 Wasser.

0,3005 " " " " " 0,0215 "

*) Ztschrift. f. Chem. 1865, 222.

Nach dreiwöchentlichem Verweilen über Schwefelsäure fand kein weiterer Gewichtsverlust statt.

1,1856 Grm. 10 Stunden auf 120° erhitzt, verloren 0,0846 Wasser.

0,361. " " " 120° " " 0,026 "

Diese letzte Probe auf 180° erhitzt, verlor noch 0,0075 Wasser.

0,3175 Grm. des lufttrockenen Salzes lieferten 0,118 SO_4Ba .

0,3155 Grm. über Schwefelsäure getrocknet lieferten 0,1257 SO_4Ba .

0,3067 Grm. bei 120° getrocknet lieferten 0,122 SO_4Ba .

Berechnet nach der Formel

Gefunden



Baryum 21,99

21,85

$2\frac{1}{2}$ Mol. Wasser 7,12

7,25 7,15 7,13 7,20

$\frac{1}{2}$ " " 1,44

2,07.

Berechnet nach der Formel



Gefunden

Baryum 23,70

23,31 / 23,38

22,9485 Grm. Lösung von 17° lieferten 0,2875 SO_4Ba .

100 Thl. Lösung von 17° enthalten 3,29 Thl. Salz.

Bleisalz, $[\text{C}_7\text{H}_6(\text{NO}_2)\text{SO}_3]_2\text{Pb}, 3\text{H}_2\text{O}$. Schwach gelb gefärbte Nadeln, die $2\text{H}_2\text{O}$ über Schwefelsäure, den Rest in höherer Temperatur verlieren.

0,739 Grm. verloren über Schwefelsäure 0,036 Wasser, dann bei 180° 0,022 Wasser.

0,4567 Grm. des lufttrockenen Salzes lieferten 0,195 SO_4Pb .

Berechnet nach der Formel



Gefunden

Blei 29,87

29,31

2 Mol. Wasser 5,2

4,87

1 " " 2,6

2,97

Kaliumsalz. Lange feine weiße Nadeln, die bis 190° erhitzt nichts am Gewicht verlieren.

Ammoniumsalz. Lange feine Nadeln, häufig zu Büscheln vereinigt. verliert nichts an Gew. bei 190° .

Chlorür, $\text{C}_7\text{H}_6(\text{NO}_2)\text{SO}_2\text{Cl}$. Aus dem Kaliumsalz mit Phosphorchlorid dargestellt, dann mit Wasser gewaschen, getrocknet und in reinem Aether gelöst, krystallisirt aus diesem in schönen rhombischen Tafeln, die bei 43° weich werden, bei $44^{\circ},5$ geschmolzen sind. In Aether und Chloroform ist es leicht, in kaltem Alkohol schwer löslich. Beim Kochen

mit Alkohol löst es sich unter starkem Stoßen zuletzt vollständig und beim Erkalten setzen sich weisse, bei 135° schmelzende Nadeln ab, die vermuthlich der Aethyläther sind.

Amid, $C_7H_5(NO_2)SO_2NH_2$. Aus dem Chlorür mit concentrirtem Ammoniak gewonnen, krystallisirt es beim Verdunsten der wässerigen Lösung in langen gelblich gefärbten sehr spröden Nadeln, die bei 186° schmelzen. Es löst sich schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser, noch leichter in concentrirtem Ammoniak, schwierig in Alkohol und Aether.

Die *Paramidoorthosulfotoluolsäure*, $C_7H_5(NH_2)SO_3H$, H_2O wurde durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die mit concentrirtem Ammoniak versetzte Lösung des Ammoniumsalzes der Nitrosäure dargestellt. Nach beendigter Reduction wurde zur Trockne verdampft, der Rückstand mit wenig heissem Wasser ausgezogen, die filtrirte Lösung mit Salzsäure gefällt und zur Reinigung der Niederschlag nochmals in das Ammoniumsalz verwandelt, dieses mit Thierkohle entfärbt und mit Salzsäure zersetzt.

Die Säure krystallisirt in harten farblosen schön ausgebildeten Rhomboëdern, niemals in blafsgelblichen glänzenden langen breiten Säulen, wie B. und K. angeben, verliert das Krystallwasser nicht über Schwefelsäure und zersetzt sich in sehr hoher Temperatur ohne vorher zu schmelzen. In Wasser ist sie auch in der Wärme nur schwer, in Alkohol und Aether nicht löslich. Die wässerige Lösung der Säure und ihrer Salze färben sich leicht braun.

1,515 Grm. verloren bei 130° 0,134 Wasser.

0,4755 Grm. lufttrocken lieferten 0,561 Kohlensäure u. 0,194 Wasser.

	Berechnet	Gefunden
Wasser	8,78	8,84
C	40,97	40,74
H	5,36	5,73

13,305 Grm. Lösung von 20° hinterliessen 0,058 wasserfreie Säure.

100 Thl. Lösung von 20° enthalten 0,45 Thl. der wasserhaltigen Säure.

Die Salze der Säure sind leicht löslich und schwierig

krystallisirbar. Da ich den Angaben Malyschew's*) nichts Neues hinzufügen kann, unterlasse ich die Mittheilung meiner Versuche.

Die Amidosäure gab bei der Destillation mit Kalihydrat *) geringe Mengen eines Oels, welches sich in Wasser und Salzsäure nicht löste. — Nach dem Zusammenschmelzen der Säure mit Kalihydrat in einer Schale entwickelte verdünnte Schwefelsäure aus der Schmelze reichlich SO_2 und Aether extrahirte geringe Mengen einer braunen, nicht in Wasser, leicht in Ammoniak löslichen Substanz, die nicht weiter untersucht wurde.

Brom in die kochende wässrige Lösung der Säure getropft, verwandelt sie in die

Bromparamidoorthosulfotoluolsäure, $\text{C}_7\text{H}_5\text{Br}(\text{NH}_2)\text{SO}_3\text{H}$, auch wenn das Brom im Ueberschuss angewandt wird, werden nicht mehr Atome Wasserstoff ersetzt. — Glänzende feine weiße Nadeln, die sich am Lichte und in der Lösung dunkler färben, sich sehr schwer in Wasser, selbst in der Siedehitze, nicht in Weingeist und Aether, ziemlich leicht in Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff lösen. Mit Kalihydrat geschmolzen tritt kein Bromtoluidin auf.

0,4305 Grm. lieferten 0,4265 Kohlensäure und 0,136 Wasser.

0,224 " " 0,258 " " 0,069

Berechnet

Gefunden

C 31,57

31,45 31,41

H 3,0

3,50 3,42

Kaliumsalz, $\text{C}_7\text{H}_5\text{Br}(\text{NH}_2)\text{SO}_3\text{K} \cdot \text{H}_2\text{O}$. In Wasser leicht lösliche derbe harte Prismen.

0,425 Grm. verloren bei 175° 0,0245 Wasser.

0,4005 Grm. des wasserfreien Salzes lieferten 0,118 SO_4K_2 .

Berechnet

Gefunden

Wasser 5,59

5,76

Kalium 12,11

12,44

Barymsalz, $[\text{C}_7\text{H}_5\text{Br}(\text{NH}_2)\text{SO}_3]_2\text{Ba} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Aus Wasser

*) Ztschrft. f. Ch. 1869, 214.

**) Vergl. Buff, Ber. d. d. ch. Ges. 3, 796.

in derben Säulen, aus Alkohol in schönen Nadeln krystallisierend, verliert das Krystallwasser fast vollständig über Schwefelsäure, löst sich leicht in Wasser, schwerer in Alkohol.

0,2533 Grm. verloren über Schwefelsäure 0,086, bis 180° noch 0,004 Wasser.

0,2995 Grm. verloren bei 180° 0,048 Wasser.

0,2133 Grm. des wasserfreien Salzes lieferten 0,0735 SO₄Ba.

0,2415 " " " " " " 0,087 SO₄Ba.

Berechnet

Gefunden

Wasser

15,88

15,77

16,05

Baryum

17,21

17,04

17,06.

Bleisalz. Leicht lösliche Blättchen, die sich beim Stehen über Schwefelsäure stark färben.

Silbersalz. Lange schöne weißse Nadeln, die sich aus dem Ammoniumsalz auf Zusatz von Silberlösung abscheiden, ziemlich leicht in heißem, schwer in kaltem Wasser löslich sind und sich äußerst leicht unter Bräunung zersetzen.

Die *Diazoverbindung* der Amidosäure läßt sich leicht darstellen, wie Ascher*) schon gezeigt hat. Die trockne fein gepulverte Säure wird in absolutem Alkohol suspendirt, ein rascher Strom salpetriger Säure durchgeleitet, der Krystallbrei mit absolutem Alkohol gewaschen, abgepresst und zwischen Papier getrocknet. — Kleine gelb bis braun gefärbte Nadeln, die sich unter langsamer Zersetzung immer dunkler färben, nicht in Alkohol, aber in Wasser unter Zersetzung lösen. Beim Erhitzen auf dem Platinblech findet Verpuffung, bei dem Daraufschlagen mit dem Hammer Detonation statt. Im Röhrchen erhitzt, färbt sie sich bei 126° ganz dunkel und zersetzt sich bei 135°.

Von absolutem Alkohol wird die Diazoverbindung nicht beim Erhitzen bei gewöhnlichem Luftdruck verändert, der Siedepunkt muß durch den Druck einer Quecksilbersäule von 300 Mm. erhöht werden. Die dabei entstehende braune Lösung hinterläßt beim Abdampfen einen braunen Syrup von

*) Diese Annalen 161, 8.

Orthosulfotoluolsäure, aus dem sich zuweilen gelbe Blättchen in geringer Menge absetzen. Auch die aus dem Baryum- oder Bleisalz abgeschiedene Säure war ein Syrup, in welchem sich nur selten einzelne Krystalle ausbildeten. A. Wolkow*) erhielt die Säure ebenfalls nur in flüssiger Form, während Terry**), der sie mit Natriumamalgam aus seiner β -Parabromsulfotoluolsäure darstellte, sie als grofsblättrige Krystallmasse beschreibt.

Baryumsalz, $(C_7H_7SO_3)_2Ba$, H_2O . Kleine glänzende Blättchen, sehr leicht löslich in Wasser und Weingeist.

0,139 Grm. verloren bei 180° 0,005 Wasser.

0,134 Grm. des wasserfreien Salzes lieferten 0,0645 SO_4Ba .

	Berechnet	Gefunden
Wasser	3,62	3,59
Baryum	27,56	27,28.

Bleisalz, $(C_7H_7SO_3)_2Pb$, $4 H_2O$. Zu schönen Warzen vereinigte kleine Nadeln, die an der Luft etwas verwittern und in Wasser und Weingeist sehr leicht löslich sind.

0,2045 Grm. durch Pressen zwischen Papier getrocknet verloren bei 120° 0,0235 Wasser.

0,164 Grm. des wasserfreien Salzes lieferten 0,0895 SO_4Pb .

	Berechnet	Gefunden
Wasser	11,59	11,49
Blei	37,70	37,28.

Chlorür. Aus dem Kaliumsalz mit Phosphorchlorid dargestellt bildete es ein Oel, das nicht zur Krystallisation zu bringen war. Bei Digestion mit Ammoniak entstand das

Amid, welches aus Wasser in weissen Nadeln krystallisierte und dann bei 148° schmolz, aus Aether-Weingeist in derben monoklinischen Prismen anschofs und dann den Schmelzpunkt 155° besafs. Von A. Wolkow wird der Schmelzpunkt bei 153° bis 154° , von Hübner und Terry bei 152° bis 153° liegend angegeben.

*) Ztschrft. f. Ch. 1870, 325.

**) Diese Annalen 169, 27.

Die Diazoverbindung mit Wasser erwärmt liefert die Parakresolorthosulfosäure, $C_7H_6(OH)SO_3H, 5H_2O$. Beim Eindampfen bleibt sie als Syrup zurück, der beim Erkalten krystallinisch erstarrt und durch Umkrystallisiren aus Wasser in langen weissen Nadeln gewonnen wird. Die Krystalle verwittern an der Luft, verlieren über Schwefelsäure alles Krystallwasser, schmelzen bei $98^{\circ}S$, nach dem Entwässern bei 187° bis 188° . In Wasser, Alkohol und Aether sind sie leicht löslich.

0,321 Grm. an der Luft getrocknet verloren über Schwefelsäure
0,098 Wasser.

0,337 Grm., die längere Zeit an der Luft gelegen hatten, verloren
0,096 Wasser.

	Berechnet	Gefunden
Wasser	32,37	30,53 28,48

Weder die Alkalisalze, noch das Baryum- oder Bleisalz habe ich krystallisirt erhalten können.

Baryumsalz, $[C_7H_6(OH)SO_3]_2Ba$. Es scheidet sich aus Wasser und Alkohol, in welchen es sehr leicht löslich ist, amorph ab; die concentrirte Lösung giebt mit Barythydrat keinen Niederschlag, Eisenchlorid färbt die Lösung violett, auf Zusatz von Weingeist verschwindet die Färbung.

0,3465 Grm. lieferten 0,1605 SO_4Ba .

0,2545 " " 0,1155 SO_4Ba .

	Berechnet	Gefunden
Baryum	26,81	27,23 26,67.

Die Parakresolsulfosäure, welche Engelhardt und Latschinoff *) durch Erhitzen des Parakresols mit Schwefelsäure und aus der Paratoluidinmetasulfosäure darstellten, ist ganz verschieden von der meinigen: jene zeichnet sich durch Krystallisationsfähigkeit ihrer Salze aus, während meine nur unkrystallisirbare Salze lieferte.

Aus der Diazoverbindung entsteht bei Zersetzung mit Bromwasserstoff die

Parabromorthosulfotoluolsäure. Die vollständig eingedampfte

*) Ztschrft. f. Ch. 1869, 619.

Lösung erstarrt beim Erkalten und durch oftmaliges Umkrystallisiren und Abpressen erhält man die Säure in feinen weissen Nadeln.

Baryumsalz, $[\text{C}_7\text{H}_5\text{BrSO}_3]_2\text{Ba}$, H_2O . Kleine Blättchen, oft ganz amorph aussehende Krusten, leicht in heissem, ziemlich schwer in kaltem Wasser löslich. Das Krystallwasser entweicht bei 180° und erst über 250° tritt Zersetzung ein.

0,2465 Grm. verloren bei 180° 0,0065 Wasser,
0,2400 Grm. des wasserfreien Salzes lieferten 0,087 SO_4Ba .

	Berechnet	Gefunden
Wasser	2,75	2,63
Baryum	20,91	20,75.

Bleisalz, $[\text{C}_7\text{H}_5\text{BrSO}_3]_2\text{Pb}$, $3\text{H}_2\text{O}$. Schöne Nadeln, in Wasser und Alkohol ziemlich leicht löslich. An der Luft verwittern sie etwas.

0,319 Grm. zwischen Papier getrocknet verloren bei 150° 0,0245 Wasser
0,427 Grm. des wasserfreien Salzes lieferten 0,188 SO_4Pb .

	Berechnet	Gefunden
Wasser	7,09	6,74
Blei	29,27	29,50.

Chlorür. Aus dem Natriumsalz mit Phosphorchlorid dargestellt und aus reinem Aether umkrystallisirt bildete es schöne Tafeln und Säulen, die bei 30° bis 35° schmelzen.

Amid, $\text{C}_7\text{H}_5\text{BrSO}_2\text{NH}_2$. Es wurde mit Ammoniak aus dem Chlorür dargestellt und krystallisirte aus Wasser in feinen Nadeln, die bei $165^\circ,5$, aus Aetherweingeist in dicken, seidenartig glänzenden Säulen, die bei 167° bis 168° schmolzen und beim Erkalten wieder krystallinisch erstarrten. In kaltem Wasser ist es schwer, in heissem Wasser, in Aether und Weingeist leicht löslich.

0,211 Grm. mit Salpetersäure erhitzt lieferten 0,157 SO_4Ba .

	Berechnet	Gefunden
Schwefel	10,28	10,21.

Diese Säure ist also identisch mit der β -Parabromsulfo-toluolsäure von Hübner und Post *).

*) Diese Annalen 169, 15.

Bei der Zersetzung der Diazoverbindung mit Salzsäure entsteht die

Parachlororthosulfotoluolsäure, welche ebenfalls zu krystallisiren scheint und deren

Baryumsalz, $[C_7H_5ClSO_3]_2Ba, H_2O$, in kleinen Blättchen, anschießt, welche das Krystallwasser theilweise über Schwefelsäure verlieren.

0,125 Grm. lufttrocken verloren bei 190° 0,0035 Wasser.

0,2795 " " " " " " 190° 0,009

0,2705 Grm. des wasserfreien Salzes lieferten 0,114 SO_4Ba .

	Berechnet	Gefunden
Wasser	3,18	2,8 3,22
Baryum	24,20	23,98.

Mit dieser Säure wird die β -Parachlorsulfotoluolsäure von Hübner und Mayert*) zusammenfallen.

Ueber einige Zersetzungen der Brenztraubensäure;

von Dr. C. Böttfinger.

(Eingelaufen den 10. Mai 1874).

Bei der Bildung von sogenannten höheren organischen Verbindungen aus niederen spielt die Condensation eine wichtige Rolle. Obgleich dieser Vorgang lange bekannt ist, fand er doch erst in neuerer Zeit an zahlreichen Beispielen angemessene Erklärung. Eine solche ermangelte jedoch bei der Bildung der aromatischen Uvitinsäure aus Brenztraubensäure; um sie zu geben wiederholten Fittig und ich die Finckh'sche Arbeit**) und bestätigten im Allgemeinen ihre Richtigkeit. Unsere Mühe lohnte sich jedoch nur wenig;

*) Ber. d. d. chem. Ges. 6, 793.

**) Diese Annalen 122, 182.

trotz vielfacher Variation der Versuchsbedingungen fanden wir keine Körper, mit deren Hülfe eine passende Erklärung erzielt werden konnte. Aeusere Umstände veranlassten, daß ich mich später allein mit dem Studium dieser Erscheinungen befaßte. Wenn es mir auch Anfangs nicht gelang, dem Prozesse neue Seiten abzugewinnen, so führte meine Arbeit doch zur Auffindung einer unzweifelhaft noch nicht gekannten Säure, welche ich „Uvinsäure“ nennen will. Dieselbe entsteht in kleinen Mengen, circa 7 pC., wenn man theilweise mit Barythydrat neutralisirte Brenztraubensäure mit Wasser am umgekehrten Kühler kocht; nebenbei wird als Hauptproduct der Reaction Brenzweinsäure und es werden außerdem noch einige andere Körper in sehr geringer Menge gebildet.

Ich will im Nachfolgenden zunächst diejenige Zersetzung der Brenztraubensäure näher besprechen, bei welcher die eben erwähnte *Uvinsäure* gebildet wird, und ich werde nachher einige weiteren Erfahrungen in Betreff der *Uvionsäure* und einige Beobachtungen über die Zersetzung der Brenztraubensäure für sich mittheilen.

Zunächst mag die Methode deren ich mich zur Darstellung der Brenztraubensäure bediente kurz angegeben werden.

Die bis jetzt gebräuchlichen Methoden zur Darstellung der Brenztraubensäure aus Weinsäure haben wesentliche Nachtheile: sie liefern wenig Ausbeute und erheischen grofse Geduld. Verfährt man nach folgender Angabe, so erspart man wenigstens viel Zeit. Man schmelze mehrere Pfund Weinsäure in einer geräumigen eisernen Pfanne unter beständigem Umrühren, bis lebhaftes Steigen und Bräunen der Masse eintritt, lasse rasch erkalten, zerschlage die hygroskopische Schmelze in kleine Brocken, bringe diese in Retorten mit zweckmäfsig weit abgesprengtem Hals und destillire. Je steter die Destillation erfolgt, desto besser

wird die Ausbeute, welche meist zwischen 6 und 10 pC. schwankt.

a. *Zersetzung der Brenztraubensäure in saurer Lösung.*

Da die Brenztraubensäure beim Erhitzen mit Barythydrat völlige Umwandlung erfährt, und da sie, wie ich nachher zeigen werde, auch beim Erhitzen mit Wasser allein etwas zersetzt wird, so lag der Gedanke nahe, Brenztraubensäure nur theilweise mit Barythydrat zu neutralisiren und dann erhöhter Temperatur auszusetzen. Wird die Operation in zugeschmolzenen Röhren ausgeführt, so zeigen sich diese nach 6 stündigem Erhitzen auf 130° mit einem Krystallmagma erfüllt, aber die heftige Kohlensäureentwicklung veranlasst häufiges Springen der Röhren. Bei wiederholten Versuchen zeigte sich, dass die Zersetzung schon bei Siedehitze stattfindet und es wurde folgendes Verfahren als das zweckentsprechendste gefunden. 5 Theile Brenztraubensäure gieße man in einem Kölbchen über 3 Theile krystallisirtes Barythydrat, verdünne mit Wasser und koche während 6 Stunden am aufsteigenden Kühler. Nach dem Erkalten scheidet sich die Uvinsäure in kleinen verwirrten Nadeln aus der dunkelroth gewordenen Flüssigkeit ab, manchmal erstarrt auch der ganze Inhalt zu einem Brei. Nimmt man zu einer Operation 100 Grm. Brenztraubensäure, so tritt sehr heftiges Stossen ein und man verwendet daher zweckmäfsig Mengen von 40 bis 50 Grm. Ein längeres Kochen als 6 Stunden vermehrt die Menge der Uvinsäure nicht, bewirkt sogar das Uebergehen eines Theils derselben in einen unangenehm schmierigen Zustand. In der von der auskrystallisirten Uvinsäure abfiltrirten Flüssigkeit findet sich noch etwas Uvinsäure gelöst; außerdem enthält dieselbe Brenzweinsäure, Essigsäure und zwei Körper, die in so geringer Menge auftreten, dass es nicht gelang,

genaue Kenntniss ihrer Natur zu gewinnen. Ich werde auf diese Nebenproducte weiter unten zurückkommen.

Uvinsäure. — Die bei der oben beschriebenen Darstellung in fester Form gewonnene Uvinsäure wird mit kaltem Wasser gewaschen und aus siedendem Wasser umkrystallisirt. Man erhält so glasglänzende, in Wasser schwer lösliche Krystalle, die bei 133° schmelzen und bei 126° wieder erstarren. Die Analyse gab folgende Resultate:

1. 0,1643 Grm. Substanz lieferten 0,3576 CO_2 = 59,96 pC. C, und 0,0847 H_2O = 5,73 pC. H.
2. 0,2859 Grm. Substanz lieferten 0,6235 CO_2 = 59,6 pC. C, und 0,1508 H_2O = 5,8 pC. H.
3. 0,0684 Grm. Substanz lieferten 0,1469 CO_2 = 59,35 pC. C, und 0,0864 H_2O = 5,99 pC. H.

Die letztere Analyse war mit der neben Essigsäure durch Destillation erhaltenen Säure ausgeführt worden.

Aus diesen Analysen hatte ich früher die Formel $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_4$ hergeleitet; die gleich zu beschreibenden Salze zeigen jedoch, dass die Säure durch die Formel $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_3$ ausgedrückt werden muss, mit welcher die angeführten Analysen ebenfalls genügend übereinstimmen, die geringen Differenzen dürften dem Umstand zuzuschreiben sein, dass die Säure trotz mehrfachen Umkrystallisirens nicht völlig farblos erhalten werden konnte.

	Berechnet für		Gefunden		
	$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_4$	$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_3$	1.	2.	3.
C	59,34	60,00	59,86	59,6	59,35
H	5,49	5,71	5,78	5,8	5,99
O	35,17	34,29	—	—	—

Die Uvinsäure ist mit Wasserdämpfen flüchtig und auch sublimirbar. Letztere Eigenschaft kommt sehr zu Statten, indem es dadurch gelingt, solche Säure, welche in den unangenehm schmierig-klebrigen Zustand übergegangen ist, nach vorhergehendem gutem Trocknen zum grössten Theil wiederzugewinnen. Sie sublimirt deutlich in platten rechtwinkeligen

Prismen, welche treppenförmig aneinander gereiht sind. Mehrmals umsublimirte Säure schmilzt bei 134°. Von den Salzen der Urinsäure habe ich die folgenden untersucht:

Silbersalz. — Die genau mit reinem Natriumhydrat oder Ammoniak neutralisirte Lösung der Säure giebt mit salpetersaurem Silber einen dicken weissen Niederschlag, der dem Lichte ausgesetzt schnell graugelb wird. Beim Umkrystallisiren verwandelt er sich in beständigere kleine durchsichtige Prismen, welche gesammelt und analysirt wurden. Das Salz ist wasserfrei.

Beim Verbrennen hinterliessen 0,1121 Grm. Salz 0,0487 schneeweisses Silber, entsprechend 43,85 pC. Ag.

Die Formel $C_7H_7AgO_3$ verlangt 43,72 pC. Ag.

Baryumsalz. — Die Säure wurde in siedendem Wasser gelöst, ein kleiner Ueberschuss von gereinigtem Barythydrat zugefügt, Kohlensäure eingeleitet, so lange gekocht bis aller überschüssige Baryt als Carbonat gefällt war, dann filtrirt und das klare Filtrat concentrirt. Nach einiger Zeit schieden sich aus der noch ziemlich verdünnten Lösung zu Drüsen aufgehäuften Massen aus; welche Krystallform dem einzelnen Individuum zukam, liess sich nicht erkennen. Die Krystalle wurden durch längeres Liegen an der Luft, dann bei 120° getrocknet.

0,4091 Grm. Substanz lieferten 0,0713 H_2O = 17,4 pC. H_2O .

0,3388 Grm. getrocknete Substanz lieferten 0,1093 $BaSO_4$ = 32,72 pC. Ba.

Die Formel $C_7H_7BaO_3 + 2\frac{1}{2}H_2O$ verlangt 17,8 pC. H_2O , das wasserfreie Salz 33,02 pC. Ba.

Kalksalz. — Die Säure wurde in viel siedendem Wasser gelöst und mit Kalkspath neutralisirt. Nach dem Filtriren, Concentriren und Erkalten schieden sich compacte, radienförmig zusammengewachsene Nadeln aus. Dieselben wurden durch Filtration von der Mutterlauge getrennt, auf Papier

längere Zeit abtrocknen lassen, dann über Nacht in den Exsiccator gebracht, worin sie jedoch ein wenig verwitterten. Sie verloren bei 120° alles Wasser; nachdem constantes Gewicht erhalten worden war, bestimmte man das Ca als Oxalat. Die Analyse führte zu folgenden Zahlen.

0,5486 Grm. Substanz verloren bei 120° 0,1833 H_2O = 24,4 pC. H_2O .

0,4153 Grm. getrocknete Substanz lieferten 0,05314 Ca = 12,55 pC. Ca.

Die Zusammensetzung $C_7H_7CaO_8 + 3H_2O$ verlangt 25,3 pC. H_2O , nach dessen Abzug 12,57 pC. Ca.

Eines der charakteristischsten Salze der Uvinsäure ist das Zinksalz. Zu seiner Darstellung wurde eine mäßig erwärmte wässrige Lösung der Säure so weit es möglich war mit reinem Zinkoxyd neutralisirt. Gekocht durfte nicht werden, denn das Salz war in kaltem Wasser leichter als in siedendem löslich. Aus diesem Grunde wurde kalt filtrirt und die stark verdünnte Salzlösung über Schwefelsäure abdunsten lassen. Hierbei schied sich alle noch nicht neutralisirte Säure in Form von Nadeln oder als Haut auf der Oberfläche der Flüssigkeit ab, sie wurde durch Filtration entfernt. Die neutral gewordene Lösung setzte nach hinreichender Concentration große runde Drusen eines sehr spröden Salzes ab. Dieselben wurden gesammelt und analysirt.

0,2665 Grm. Substanz verloren bei 120° unter Schmelzen 0,0472 H_2O = 17,71 pC. H_2O .

0,19725 Grm. getrocknete Substanz lieferten 0,3557 CO_2 = 48,90 pC. C; 0,0768 H_2O = 4,31 pC. H und 0,0470 ZnO = 19,13 pC. Zn.

Aus diesen Zahlen läßt sich für die Zusammensetzung des Salzes am einfachsten die Formel $C_7H_7ZnO_8 + 4aq.$ berechnen; diese verlangt 17,33 pC. H_2O , und für das trockene Salz 48,95 pC. C, 4,08 pC. H und 18,99 pC. Zn.

Salpetersaures Quecksilberoxydul giebt bei Zusatz einer Uvinsalzlösung einen weissen Niederschlag, der ohne Reduc-

tion zu erleiden mit Wasser gekocht und so theilweise gelöst werden kann.

Aus der Analyse aller dieser Salze ergibt sich mit Sicherheit, daß der Uvinsäure, in der That, die angenommene empirische Zusammensetzung zukommt.

In der Hoffnung, diese Formel durch die Bestimmung der Dampfdichte einer flüchtigen Uvinsäureverbindung weiter stützen zu können, habe ich versucht, den Aether der Uvinsäure darzustellen. Obwohl zwei Wege zur Darstellung dieser Verbindung eingeschlagen wurden, so gelang es doch nicht, das vorgesteckte Ziel zu erreichen. Durch Einleiten von Salzsäure in eine alkoholische Lösung von Uvinsäure wurde eine dunkelbraune Flüssigkeit erhalten, die bei Destillation mit Wasserdämpfen mit den ersten Wassertropfen ein schwach gelb gefärbtes Liquidum übergehen liefs, welches sich auf dem Boden der Vorlage sammelte und mit Aether dem Wasser entzogen wurde. Nach dem langsamen Verjagen des Aethers bei gewöhnlicher Temperatur blieb indess so wenig von der Verbindung zurück, daß damit nichts angefangen werden konnte. Aus dem Rückstand schieden sich sehr wenig kreuzförmig verwachsene Prismen aus, das meiste blieb eine gelb gefärbte Flüssigkeit.

Auch durch Doppelzersetzung zwischen uvinsaurem Silber und Jodäthyl konnte der Aether nicht erhalten werden. Jodäthyl wirkt in alkoholischer Verdünnung schon bei gewöhnlicher Temperatur auf uvinsaures Silber ein; es scheidet sich Jodsilber ab, die Zersetzung wird jedoch erst bei längerem Erwärmen in einem geschlossenen Rohr vollständig. Nach dem Öffnen der Röhre wurde filtrirt, das AgJ mit Alkohol nachgewaschen und die vereinigten Filtrate, die noch unzerlegtes $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ enthielten, im Dunkeln verdunstet. Der Geruch des Productes macht es wahrscheinlich, daß der Aether entstanden war. Neben einer geringen Menge eines in Na-

den krystallisirten Körper hatte sich eine braune schmierige Masse gebildet, welche auffallender Weise viel freies Jod enthielt. Als dieser Rückstand mit Wasser erwärmt wurde, trat offenbar Zersetzung ein und es schied sich freie Uvinsäure aus.

Zersetzungen der Uvinsäure. — Von oxydirenden Agentien wird die Uvinsäure leicht angegriffen; sie liefert, neben Kohlensäure, entweder Essigsäure oder Oxalsäure. Als erstes Oxydationsmittel wurde ein Gemenge von saurem chromsaurem Kali und Schwefelsäure in geeigneter Concentration verwendet. Schon in der Kälte fand lebhafte Einwirkung statt, es entwich eine große Menge Kohlensäure. Nach kurzem Erwärmen war die Säure verschwunden, man ließ daher den Kolbeninhalt erkalten und schüttelte mit Aether aus. Der Aether entzog eine Säure, welche sich nach seinem Verdunsten als Essigsäure erwies. In der rückständigen Flüssigkeit war keine andere organische Substanz zu entdecken. Bei einem zweiten Versuch wurde nach beendeter Réaction so lange im Dampfstrom destillirt, als die übergehende Flüssigkeit sauer reagirte und dann der Rückstand mit Aether ausgeschüttelt. Derselbe hinterließ beim Verdunsten keinen Rückstand, außer der flüchtigen Säure und Kohlensäure war also nichts gebildet worden. Das Destillat besaß alle charakteristischen Eigenschaften einer verdünnten Essigsäure; ein aus ihm dargestelltes Silbersalz besaß die charakteristischen Formen des essigsauren Silbers und zeigte auch dessen Silbergehalt.

100 Th. Es. lieferten 0,1006 Grm. Substanz 0,0706 reines Silber, entsprechend 69,62 pC. Ag. Essigsaures Silber verlangt 64,6 pC. Ag.

Durch Oxydation mit Chremsäure liefert demnach die Uvinsäure, Essigsäure und Kohlensäure.

Ein zweiter Oxydationsversuch wurde mit Salpetersäure angestellt. Die Säure wurde mit stark verdünnter Salpeter-

säure (auf ein Gewth. $3\frac{1}{2}$ Gewth. Wasser) am Rückflusskühler erwärmt. Auch hier trat die Reaction schon in der Kälte ein, und beendigte sich rasch beim Erwärmen. Es entwich viel Kohlensäure. Das Product wurde mit reinem kohlensaurem Natron nahezu neutralisirt und mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verjagen des Aethers blieben kleine prismatische Krystalle, welche sich als Oxalsäure erwiesen. (Verhalten gegen concentrirte H_2SO_4 , Ca-Salz u. s. w.) Mit Wasserdämpfen flüchtige Producte waren keine entstanden. In der rückständigen Flüssigkeit war noch eine geringe Menge einer organischen Substanz enthalten, welche Stickstoff zu enthalten scheint, deren Natur aber nicht ermittelt werden konnte.

Von besonderem Interesse ist das Verhalten der Uvinsäure gegen schmelzendes Kalihydrat. $1\frac{1}{2}$ Grm. Uvinsäure wurden in kleinen Antheilen mit einer hinreichenden Menge eben verflüssigten Kali's in einer Silberschale geschmolzen. Bei jedem Eintragen machte sich ein Zischen bemerklich, die Säure ballte sich mit dem umgebenden Kalihydrat zu kleinen Klümpchen zusammen, welche durch anhaltendes Rühren zerstört wurden. Die erkaltete Schmelze wurde in Wasser gelöst und mit Schwefelsäure angesäuert, wodurch die Ausscheidung eines weissen pulverigen Körpers bewirkt wurde. Dieser wurde nochmals in Natronhydrat gelöst und mit Schwefelsäure gefällt. Er schmolz anfangs bei etwa 118° , liefs sich sublimiren und zeigte dann den Schmelzpunkt 120 bis 121° und die für Benzoësäure charakteristischen Formen. Da bei einem dieser Schmelzversuche nach dem Ansäuern der Schmelze der Geruch einer Fettsäure (Buttersäure) aufgetreten war, so wurde auch bei anderen Operationen, bei welchen sich dieser Geruch nicht bemerklich machte, das von der Benzoësäure getrennte Filtrat mit Wasserdämpfen destillirt, das übergelassene saure Wasser genau neutralisirt, die Lösung durch Abdampfen

concentrirt und in das Silbersalz übergeführt. Es entstand ein weißer Niederschlag, der sich umkrystallisiren liefs und der Analyse unterzogen wurde. Beim Verbrennen hinterliefsen

0,4238 Grm. Salz 0,2009 Ag, entsprechend 47,41 pC. Ag.

Benzoësaures Silber verlangt 47,16 pC. Ag.

Eine andere Säure als Benzoëssäure konnte nicht aufgefunden werden.

Die Operation, welche den Geruch einer Fettsäure hatte wahrnehmen lassen, war selbstständig zu Ende geführt worden; auch hier liefs sich nur Benzoëssäure nachweisen und es scheint demnach, als sei die Fettsäure eben nur in einer für den Geruch ausreichenden Menge entstanden.

Die Bildung der Benzoëssäure aus Uvinsäure wird durch die Gleichung ausgedrückt :



sie macht es wahrscheinlich, dafs die Uvinsäure zur Benzoëssäure in naher Beziehung steht. Dafs die Uvinsäure von Jodwasserstoff unter Abscheidung von Jod angegriffen wird, habe ich durch einen vorläufigen Versuch dargethan, aber die Producte sind bis jetzt nicht näher untersucht worden.

Auch ein Versuch, Wasserstoff in das Molecul der Uvinsäure einzuführen, ist angestellt worden; doch wurde kein günstiges Resultat erzielt, sondern die Säure unverändert wieder gewonnen. Damit ist zwar nicht die Unmöglichkeit der Wasserstoffanlagerung bewiesen, sondern nur dargethan, dafs Zink und Salzsäure zu diesem Zweck ungeeignet sind.

Nebenproducte. — Zur Untersuchung der bei der Darstellung der Uvinsäure entstehenden Nebenproducte, die theils aus freien Säuren, theils aus Barytsalzen bestehen, habe ich folgendes Verfahren angewandt. Man destillirt mit Wasserdämpfen und gewinnt so ein saures Destillat, welches, wie ich gleich zeigen werde, aus Uvinsäure und Essigsäure be-

steht. Den stark sauren Rückstand schüttelt man mit Aether aus und verdunstet diesen. Es hinterbleibt eine nach einiger Zeit in kleinen Sternen krystallisirende, in Wasser leicht lösliche Säure, welche sich als Brenzweinsäure erwies. Die Abscheidung der noch an Baryt gebundenen Säure soll weiter unten besprochen werden.

Uvinsäure und Essigsäure. — Die durch Destillation mit Wasserdämpfen erhaltenen flüchtigen Säuren treten bei der Reaction nur in sehr geringer Menge auf. Das Vorhandensein von Essigsäure und Uvinsäure in diesem Destillat ergibt sich aus Folgendem. Dasselbe wurde mit Barythydrat neutralisirt; aus der erhaltenen stark concentrirten Lösung, welche im Allgemeinen alle Reactionen der Essigsäure zeigte, krystallisirte ein Salz, während sich die Gefäßwände mit den für essigsauren Baryt charakteristischen Efflorescenzen bedeckten. Diese Lösung wurde theilweise mit Schwefelsäure zersetzt, der abfiltrirte schwefelsaure Baryt erst mit etwas Ammoniak, dann mit Wasser ausgewaschen, wodurch ihm etwas Uvinsäure entzogen wurde, welche an ihrem Verhalten, Schmelzpunkt und der oben schon angeführten Analyse erkannt wurde. Im Filtrat wurde noch vorhandener Baryt vollends mit Schwefelsäure entfernt und von Neuem mit Wasserdämpfen destillirt. Das übergehende saure Wasser wurde mit Bleiglätte neutralisirt und beim Concentriren der Lösung ein in Nadeln krystallisirendes, im Exsiccator rasch verwitterndes Salz erhalten, welches bei der Analyse folgende Zahlen ergab.

0,357 Grm. Salz lieferten 0,1856 CO_2 , entsprechend 14,17 pC. C.

0,357 Grm. Salz lieferten 0,0669 H_2O , entsprechend 2,08 pC. H.

0,357 Grm. Salz lieferten 0,2388 PbO , entsprechend 62,07 pC. Pb.

Diese Zahlen stimmen annähernd für essigsaures Blei, welches

14,77 pC. C, 1,84 pC. H, 63,69 pC. Pb

verlangt. Bei einem andern Versuch wurde das Destillat mit Natron gesättigt, die Lösung zur Trockne gebracht und nach und nach mit je einigen Tropfen kalten Wassers behandelt. Die so erhaltenen Fractionen wurden in die Silbersalze verwandelt und diese analysirt. Die Silberbestimmungen lieferten, vom leichtest zum schwerst löslichen Natronsalz fortschreitend, folgende Zahlen:

0,2693 Grm. Salz lieferten 0,1718 Ag, = 63,98 pC. Ag.

0,1188 Grm. Salz lieferten 0,0755 Ag, = 63,55 pC. Ag.

0,2101 Grm. Salz lieferten 0,1230 Ag, = 58,19 pC. Ag.

0,8421 Grm. Salz lieferten 0,1891 Ag, = 55,27 pC. Ag.

Hiernach läßt sich die Anwesenheit der Essigsäure nicht mehr verkennen.

Untersuchung der Barytsalze. Zur Untersuchung der oben erwähnten, bei der Zersetzung der Brenztraubensäure gebildeten Barytsalze, die direct nicht krystallisirt erhalten werden konnten, habe ich zwei verschiedene Wege eingeschlagen. Ich habe einmal das Baryum aus der verdünnten Salzlösung mit Schwefelsäure gefällt und das Filtrat concentrirt. Dabei war ein kleiner Ueberschuß an Schwefelsäure nicht beachtet worden; derselbe wirkte beim Concentriren der Säurelösung zersetzend und es gelang nicht, das Product durch starkes Einengen, langes Stehen oder durch Einwerfen von Krystallen in feste Form zu bringen. Außerdem wurden bei der Analyse der aus diesem Körper dargestellten Baryt-, Zink- und Blei-Salze Zahlen erhalten, welche unmittelbar ergaben, daß ein unreines Product vorlag. Bei einem andern Versuch wurde die concentrirte Lösung der Barytsalze mit Salzsäure übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verjagen des Aethers hinterblieb ein Syrup, der einen höchst penetranten Geruch besaß und deshalb mit Wasserdämpfen destillirt wurde. Das übergehende Wasser reagirte sauer und enthielt zwei verschiedene Säuren; der Rückstand

erstarrte nach längerem Stehen zu einer Krystallmasse, welche sich bei der Untersuchung als Brenzweinsäure auswies.

Brenzweinsäure. — Die Abscheidung dieser Säure ist oben ausführlich angegeben, ihre Reindarstellung durch Entfernen der Lösung mit Thierkohle, wiederholtes Umkrystallisiren, Pulvern und Auspressen gelingt schwer oder doch nur mit grossen Verlusten. Bessere Resultate giebt die von Arppe auf die Unzerstörbarkeit der Brenzweinsäure durch Salpetersäure begründete Reinigungsmethode. Der Schmelzpunkt der Säure lag bei 142 bis 143°; sie war in Wasser ungemein leicht löslich und wurde daraus in sternförmig gruppirten Nadeln und Prismen oder grossen compacten Drusen erhalten. Die Analyse gab folgende Zahlen:

0,1014 Grm. Säure lieferten 0,3155 CO_2 = 45,21 pC. C und 0,1088 H_2O = 6,35 pC. H.

Brenzweinsäure verlangt

45,45 pC. C, 6,06 pC. H.

Zur weiteren Charakterisirung wurden das Kalksalz und das schön krystallisirende, saure Ammoniumsalz dargestellt. Letzteres entsteht beim Verdunsten einer mit Ammoniak übersättigten Lösung von Brenzweinsäure in grossen tafelförmigen Krystallen von prismatischem Habitus. Das Kalksalz wird aus verdünnten Lösungen in grösseren Aggregaten erhalten, aus concentrirten scheidet es sich nach und nach als weisser Niederschlag ab. Es verliert das Krystallwasser erst bei 150° vollständig und lieferte bei der Analyse folgende Werthe.

0,4321 Grm. Salz verloren bei 150° 0,0731 H_2O = 17,32 pC. H_2O .

0,3472 Grm. Salz lieferten 0,0937 CaO = 19,27 pC. Ca.

0,300 Grm. Salz getrocknet lieferten 0,07036 Ca = 23,45 pC. Ca.

Die Formel $\text{C}_5\text{H}_5\text{CaO}_4 + 2\text{aq.}$ verlangt 19,41 pC. Ca und 17,47 pC. H_2O , das wasserfreie Salz 23,53 pC. Ca.

Die von mir erhaltene Brenzweinsäure stimmt demnach in allen Eigenschaften mit der von Simpson aus Propylen-

cyanid, später von Kekulé aus Itaconsäure und deren Isomeren dargestellten Brenzweinsäure überein.

Oben ist mitgetheilt worden, daß durch Destillation mit Wasserdämpfen von der Brenzweinsäure zwei flüchtige Substanzen abgeschieden worden waren. Die Natur dieser Säuren konnte nicht ermittelt werden, weil sie in zu geringer Menge gebildet worden waren und wenig charakteristische Eigenschaften zeigten.

Durch Darstellung des Baryumsalzes und fractionirtes Umkrystallisiren gelang es, ein in Wasser sehr schwer lösliches, in kleinen weissen Krystallen sich abscheidendes Salz zu erhalten, welches bei der Analyse folgende Zahlen gab.

0,40265 Grm. Salz verloren bei 120° 0,05825 H_2O , = 14,00 pC. H_2O .

0,5626 Grm. Salz verloren bei 120° 0,795 H_2O , = 14,12 pC. H_2O .

0,3444 Grm. getrocknetes Salz lieferten 0,301 $BaSO_4$, = 51,36 pC. Ba.

0,4831 Grm. getrocknetes Salz lieferten 0,4203 $BaSO_4$, = 51,16 pC. Ba.

Die dieses Salz bildende Säure ist fest, in Wasser verhältnißmäfsig leicht löslich und daraus krystallisirbar; sie schmilzt bei 240 bis 242° . Ein Versuch, das Silbersalz in gutem Zustande zu erhalten, mißlang, ein etwas geschwärztes Salz enthielt 50,79 pC. Ag.

Das gelöst gebliebene Baryumsalz hatte weniger angenehme Eigenschaften, es krystallisirte gar nicht, sondern blieb beim Concentriren in schmierigem Zustande zurück. Mit Bleiacetat gab es einen feinkörnigen, gelblichweissen, in Wasser sehr schwer löslichen Niederschlag mit 58,5 pC. Pb. Mit Silbernitrat erzeugte es einen anfangs weissen, rasch grau werdenden Niederschlag, der sich beim Versuch ihn aus heissem Wasser umzukrystallisiren unter Aufschäumen und stürmischem Entweichen von Kohlensäure zersetzte, dessenungeachtet aber einen schönen Spiegel lieferte. Quecksilberoxydsalze gaben einen in Wasser wenig löslichen Niederschlag; aus Queck-

silberoxydsalzen schied sich sofort metallisches Quecksilber ab. Ameisensäure oder Acrylsäure waren nicht zugegen.

b. Zersetzung der Brenztraubensäure in alkalischer Lösung.

Diese Zersetzung war seiner Zeit von Finckh unter der Leitung A. Strecker's *) bewirkt worden, doch erkannten diese Chemiker noch nicht die wahre Natur der wichtigsten entstehenden Producte. Sie fanden Oxalsäure, Uvitinsäure und Uvitonsäure und fassten den Process als theilweise Oxydation, theilweise Reduction des Moleculs der Brenztraubensäure auf. Sie schlossen aus der empirischen Zusammensetzung der entstehenden Producte, dass eine Polymerisationserscheinung vorliegen müsse, und machten, um ihre Annahme zu stützen, auf das Verhalten der Glyoxylsäure aufmerksam. Bei meinen früheren Versuchen über die Zersetzungen der Brenztraubensäure hatte ich die Uvitonsäure niemals besonders berücksichtigt; die Eigenschaften dieses Körpers, sowie die Analyse eines daraus dargestellten Kalksalzes, deren Ergebnisse mit der von Finckh aufgestellten Formel nicht in Einklang zu bringen waren, machten damals glauben, die s. g. Uvitonsäure sei keine reine Substanz und überhaupt nur ein unwichtiges Nebenproduct **).

In Betreff der Uvitinsäure hatte Fittig *** mit Hinweis auf die Analogieen, welche zwischen Brenztraubensäure und Aceton stattfinden, darauf aufmerksam gemacht, dass diese Säure mit der von ihm aus dem Mesitylen durch Oxydation erhaltenen Methylbenzoldicarbonsäure (Mesidinsäure) identisch sein könne; eine Vermuthung, welche in dem übereinstimmenden Verhalten beider Säuren eine bedeutende Stütze

*) Diese Annalen 122, 182.

**) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 3, 787.

***) Jahresber. f. Chem. 15, 328.

land. Die Bestätigung dieser Vermuthung brachten Beyer^{*)} durch den Nachweis, dass die Uvitinsäure eine aromatische Säure ist, Fittig und ich^{**)} durch die Ueberführung der Finckh'schen Säure in Metatoluylsäure und Isophthalsäure.

Das Verhalten der Brenztraubensäure beim Erhitzen mit Barythydrat ist in Kürze folgendes. Uebersättigt man Brenztraubensäure mit Barythydrat, so entsteht ein weißer feinkörniger Niederschlag, der bei längerem Stehen in der Kälte oder bei gelindem Erwärmen eine gelbe Farbe annimmt. Dieser Niederschlag ist in kaltem Wasser ganz unlöslich und verwandelt sich bei längerem Kochen mit verdünntem Barythydrat oder Kalkwasser, oder auch beim Erhitzen mit Wasser in geschlossenen Röhren auf 100° in verschiedene Salze, die theils löslich, theils unlöslich in Wasser sind. Die schwer löslichen Salze sind oxalsaurer und kohlenaurer Baryt; in Lösung befinden sich die Baryumsalze der Uvitin- und Uvitonsäure. (Ich habe früher einmal in kleiner Menge ein krystallisirtes Salz beobachtet und für glycolsauren Baryt gehalten; eine spätere Darstellung zeigte, dass es ein basisches Salz der Uvitinsäure war.) Von den zuerst angeführten Producten braucht nichts mehr erwähnt zu werden, aber es erübrigt Einiges zur Charakteristik der Uvitonsäure mitzutheilen. Es ist dies ein Syrup, den man absolut nicht fest, geschweige denn krystallin erhalten kann. Etwas von dieser Säure, liegt schon über fünf Monate zwischen zwei Uhrgläsern; die Masse ist an den Rändern spröde geworden, aber in den dickeren Schichten immer noch zusammendrückbar und zähe, dabei von brauner durchscheinender Farbe. Um dieselbe in den Zustand möglicher Reinheit zu bringen habe ich das Bleisalz dargestellt, welches feinkörnig und in Wasser unlöslich ist, und dieses mit Schwefelwasserstoff zerlegt.

^{*)} Zeitschr. f. Chem. 1868, 119.

^{**)} Diese Annalen 168, 253.

Ein Ueberschuss dieses Gases ist dabei zu vermeiden, weil die Säure beim Concentriren hartnäckig Schwefel zurückhält und nur durch wiederholtes Eindampfen zum Syrup, Versetzen mit kaltem Wasser und Filtriren davon zu befreien ist. Leistet man auf diese Abscheidung der Säure aus dem Bleisalz Verzicht, und versucht man das Säuregemisch, so wie es durch Zusatz von Salzsäure zu den löslichen Baryumsalzen, Ausschütteln mit Aether und Behandeln des beim Verdunsten bleibenden Rückstandes mit Wasser entsteht, direct in seine Componenten zu zerlegen, so gelingt dies immer nur unvollkommen; selbst wenn man wiederholt zum Syrup concentrirt, diesen mit wenig kaltem Wasser aufnimmt u. s. w., so scheidet sich bei jedem Abdampfen eine kleine Menge Uvitinsäure aus.

Strecke und Finckh ziehen bekanntlich aus einer Reihe von Analysen den Schluss, dass der Uvitonsäure die Formel $C_6H_{12}O_7$ zukomme, dieser Schluss hat wohl weniger in den bei den Analysen gefundenen Zahlen als in theoretischen Betrachtungen seine Stütze; denn eben so wenig wie zahlreiche von mir ausgeführte Analysen stimmen die Analysen der genannten Forscher mit dieser Formel überein. Die Uvitonsäure wird aber als ein Reductions- und Polymerisationsproduct angesehen; man nimmt an, die bei der Bildung der Uvitinsäure frei werdenden Wasserstoffatome finden noch unveränderte Brenztraubensäure vor und reducirt diese zu Milchsäure: zwei Molecule Milchsäure und ein Molecule Brenztraubensäure sollen sich dann unter Austritt von zwei Mol. Wasser zu Uvitonsäure condensiren:



Ich habe die Darstellung der Uvitonsäure öfter und mit vielerlei Variationen der Bedingungen ausgeführt und dabei sorgfältig nach Producten gesucht, welche die Bildung der Uvitonsäure hätten aufklären können; ich habe niemals

Milchsäure und überhaupt, ausser Uvitinsäure, nur die s. g. Uvitonsäure auffinden können.

Alle Versuche, die wahre Natur der Uvitonsäure aufzuklären, blieben ohne Erfolg; alle Salze, die ich darstellte, stimmen darin überein, daß sie höchst unangenehme Eigenschaften besitzen und ich will daher nur über das Blei- und das Zinksalz Einiges angeben. Die Zahlen, welche diese Substanzen bei der Analyse geben, stimmen theilweise mit den Finckh'schen überein, theilweise weichen sie davon ab. Das Bleisalz ist feinkörnig, gelblichweiß, in Wasser, selbst in siedendem, ganz unlöslich, von verdünnter Essigsäure dagegen wird es etwas gelöst. Aus dieser Lösung scheidet es sich beim Eindampfen und Erkaltenlassen wieder als gelbliches, die Gefäßwände überziehendes Pulver ab. Bei der Analyse des direct gefällten Salzes fand Finckh 52,6 pC. Pb, ich 52,85 pC.; Salze, die sich nacheinander aus essigsaurer Lösung abgeschieden hatten, enthielten im Maximum 51,76 pC. Pb, im Minimum 49,51 pC. Pb. Das Zinksalz wurde durch Neutralisiren der stark mit Wasser verdünnten Säure mit Zinkoxyd dargestellt, die noch schwach sauer reagirende Flüssigkeit auf dem Wasserbade concentrirt und in die Kälte gestellt. Es schied sich kein krystallisirtes Salz ab, die Masse trocknet vielmehr zu einem Firniss ein. Die mit wenig kaltem Wasser erzielte Lösung gab mit Alkohol einen sandigen Niederschlag, der mit Alkohol ausgewaschen demselben saure Reaction ertheilte.

1,1012 Grm. Salz erlitten bei 120° einen Verlust von 0,2424 = 12,93 pC.

0,9588 Grm. Substanz. (getrocknet) lieferten 0,829 ZnO = 0,26417 Zn = 27,55 pC.

Dampft man die Lösung dieses Zinksalzes auf freiem Feuer rasch ab, so scheidet sich bei einer gewissen Concentration ein in Wasser unlösliches Salz ab, welches sich beim

Bolassen in der erhaltenden Flüssigkeit zum größten Theil wieder löst. Das so abgeschiedene Salz wird gesammelt, bei 120° getrocknet und analysirt :

0,1851 Grm. lieferten 0,0687 ZnO \equiv 0,05518 Zn \equiv 29,8 pC.

Die durch Filtration von diesem Salz getrennte heisse Lösung, welche beim Kochen keine Trübung mehr zeigte, trocknete zu einem Firnis ein. Die concentrirte Lösung gab mit Alkohol einen weissen Niederschlag, der beim Auswaschen dem Alkohol saure Reaction ertheilte.

0,6558 Grm. verloren bei 120° 0,0705 \equiv 10,72 pC.

0,5848 Grm. getrocknete Substanz lieferten 0,1672 ZnO \equiv 0,1346 Zn \equiv 22,9 pC.

Aus allen diesen Zahlen läßt sich keine Formel berechnen, außerdem bieten die Salze keinerlei Garantie der Reinheit.

Ich habe auch den von Finckh schon angestellten Versuch, die Uvitonsäure mit verdünnter Salpetersäure zu oxydiren, wiederholt. Finckh hatte Uvitinsäure, Oxalsäure und von Neuem eine syrupöse Säure erhalten. Bei meinen Versuchen war die Menge der Oxalsäure eine verhältnißmäfsig geringe, die syrupöse Säure verschwand bei hinreichend langem Kochen gänzlich oder doch bis auf einen kleinen Rest, daneben fand aber stets das Entweichen einer kleinen Menge Kohlensäure statt. War nicht lange gekocht worden, so blieb, wie erwähnt, eine syrupöse Säure zurück; das Blei- und Kalksalz derselben gaben bei der Analyse folgende Zahlen :

Das Bleisalz enthält bei directer Fällung 52,68 pC. Pb, aus Essigsäure erhalten 51,97 pC.; das Kalksalz 18,4 pC. Ca.

Diese Zahlen zeigen, daß der nicht oxydirte Theil noch annähernd dieselbe Zusammensetzung besitzt wie die zur Oxydation verwandte s. g. Uvitonsäure. Aus allen meinen Versuchen ergibt sich, daß die Uvitonsäure jedenfalls eine schlecht charakterisirte Substanz ist, und es bleibt überhaupt

zweifelhaft, ob sie als selbstständiges chemisches Individuum angesehen werden kann.

Zersetzung der Brenztraubensäure für sich.

Allen, die sich mit dem Studium der Brenztraubensäure beschäftigt haben, ist es aufgefallen, daß diese Säure bei jeder Destillation eine partielle Zersetzung erleidet. Völz¹⁾ klagt sogar schon an, daß habe durch Destillation der aus ihren Salzen wieder in Freiheit gesetzten Brenztraubensäure Brenzweinsäure erhalten. Da ich häufig in der Lage war, durch wiederholtes Fractioniren sorgfältigst gereinigte Brenztraubensäure von Neuem der Destillation zu unterwerfen, habe ich es für geeignet gehalten, die bei diesen Destillationen stattfindenden Vorgänge genauer zu verfolgen. Bei jeder Destillation geht eine gewisse Menge schon unter dem Siedepunkt der Brenztraubensäure über, und es bleibt schliesslich, während unter heftigem Stossen eine reichliche Entwicklung von Kohlensäure eintritt, ein nicht unbedeutender Rückstand. Unterwirft man diesen Rückstand der Destillation, so erhält man bei etwa 190° ein Destillat, aus welchem sich weisse Flocken abscheiden, und dann, bei 220 bis 236°, ein zum grössten Theil erstarrendes Oel. Die Flocken können mit Wasser gewaschen, in Ammoniak gelöst und durch Salzsäure wieder ausgeschieden werden; sie lassen sich durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser oder durch Sublimation reinigen und zeigen dann alle Eigenschaften der Uvinsäure (Schmelzpunkt 133°, nach dem Sublimiren 134°). Das bei höherer Temperatur überdestillirte Oel erstarrt zu einer strahlig-kristallinischen Masse. Es ist nichts Anderes als Brenzweinsäure, welcher etwas Brenzweinsäureanhydrid beigemengt ist.

Durch diese Erfahrung findet auch ein früher angestellter Versuch Erklärung. Erhitzt man nämlich Brenztraubensäure mit Wasser auf etwa 160°, so wird Kohlensäure in Freiheit

gesetzt und es bildet sich eine braune, schmierige Masse, die das Verhalten der unreinen Uvinsäure zeigt und offenbar Uvinsäure enthält.

Theoretische Betrachtungen

Aus allen über die Zersetzungen der Brenztraubensäure sowohl von früheren Forschern als von mir angestellten Versuchen ergibt sich, daß die Brenztraubensäure, je nach den Bedingungen, unter welchen man sie zersetzt, entweder Brenzweinsäure, oder Uvinsäure, oder Uvitalsäure, oder eben ein Gemenge dieser Säuren liefert. Unsere dormaligen Kenntnisse gestatteten es nicht, den Mechanismus der Bildung dieser Zersetzungsproducte auch nur mit einiger Sicherheit zu klären. Ich will nichtsdestoweniger im Nachfolgenden einige Betrachtungen mittheilen, die sich vielleicht bei weiteren Versuchen über diesen Gegenstand verwertbar zeigen dürften.

Brenzweinsäure. — Aus der empirischen Bildungsgleichung dieser Säure aus Brenztraubensäure:

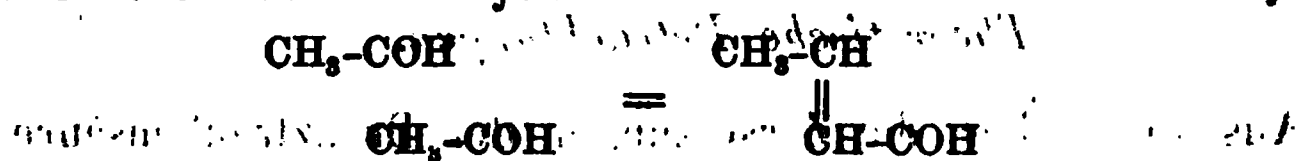


kann direct kein Schlufs gezogen werden; man versteht nicht, wie unter Austritt von Kohlensäure eine zweibasische Säure gebildet werden soll. Es erscheint daher wahrscheinlich, daß die Brenzweinsäure das Product mehrerer, auf einander folgender Vorgänge ist. Nimmt man für die Brenztraubensäure die jetzt ziemlich allgemein gebräuchliche Constitutionsformel an, die auch ich für die wahrscheinlichste halte, so ist ihre Analogie mit dem Aldehyd unverkennbar:

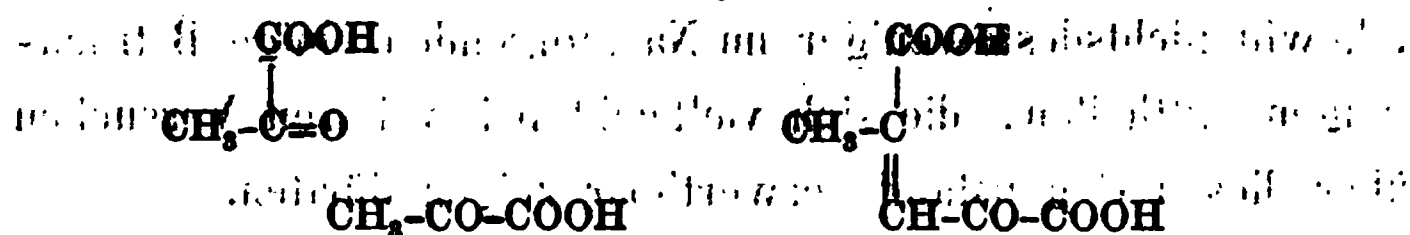


Die Untersuchungen Kekulé's u. A. über die Condensation des Aldehyds haben nun gezeigt, daß die Methylgruppe des einen Moleculs mit der Aldehydgruppe des andern

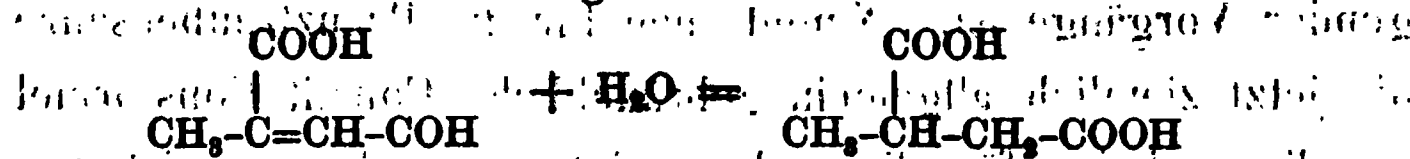
in Wechselwirkung tritt und dass ein Gleiches auch beim Zusammentritt von mehr wie zwei Moleculen stattfinden kann, indem unter Austritt von H_2O neue Körper entstehen, so z. B. der Crotonaldehyd:



Man kann nun vielleicht annehmen, dass dieselbe Gesetzmäßigkeit auch bei der Condensation der Brenztraubensäure stattfindet. Natürlich wird dabei durch das Vorhandensein der Carboxylgruppe die Sache nicht vereinfacht, aber man kann immerhin Folgendes annehmen. 2 Moleculs Brenztraubensäure erleiden eine analoge Condensation, wie dies für Aldehyd bei der Bildung des Crotonals nachgewiesen ist:



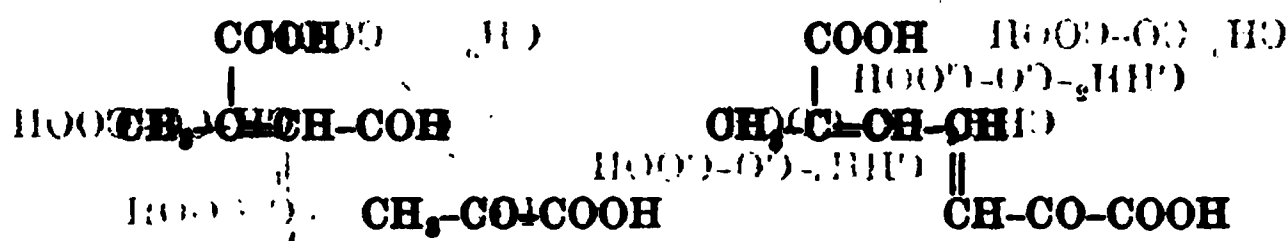
So würde ein eigenthümlicher Körper entstehen, welcher mehr Wahrscheinlichkeit für eine Abspaltung von Kohlensäure bietet. Nimmt man eine solche an, so würde zunächst ein Aldehyd gebildet werden, welcher, vielleicht nicht existenzfähig, im Augenblick seines Entstehens Wasser aufnehmen könnte, um dadurch, unter Aufhebung der doppelten Bindung, in Brenzweinsäure überzugehen:



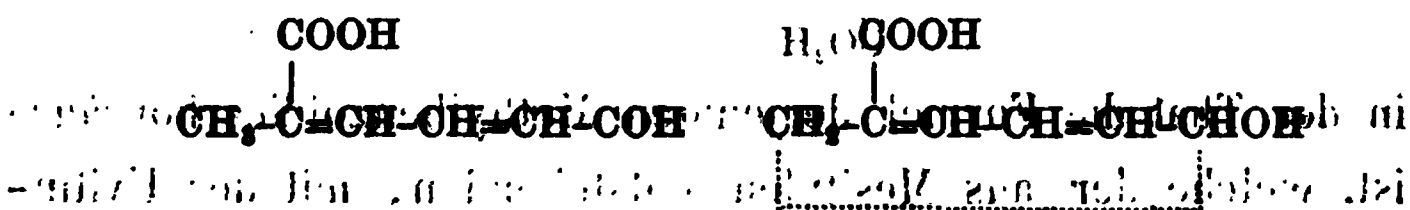
Zur Sicherstellung dieser Hypothesen wäre freilich die Kenntniss der intermediären Producte nöthig; aber es verdient jedenfalls darauf aufmerksam gemacht zu werden, dass sich aus diesen Ableitungen die Formel grade derjenigen Modification der Brenzweinsäure ergibt, welche auch aus Propylencyanid gebildet werden kann.

Uvinsäure. — Um die Entstehung dieser Säure zu deuten kann man einestheils zur Brenztraubensäure zurückgehen,

andererseits mit dem beregten hypothetischen Aldehyd entspricht. Findet dieser noch Brenztraubensäure vor, so sind die Bedingungen zu einer weiteren Condensation im folgenden Sinn gegeben :



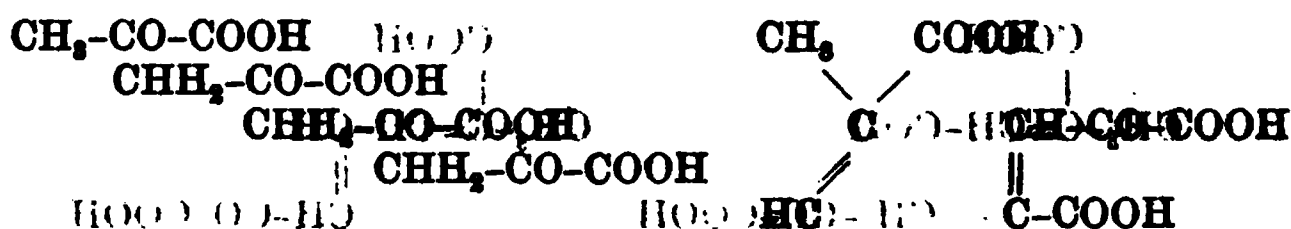
Träte aus diesem Körper Kohlensäure aus, so würde von Neuem ein Aldehyd entstehen. Nun ist aber die Uvinsäure kein Aldehyd, obwohl sie der empirischen Zusammensetzung eines solchen entspricht; sie ist auch keine zweibasische Säure, was sie sein müßte, wenn ihre Bildung analog erfolgte wie die der Brenzweinsäure. Es bleibt daher nur die Annahme, daß die Bindungen, die schon vorhanden doppelten Bindungen eine Pression zu größerer Stabilität auf das Molecul ausübten, daß mit anderen Worten eine Condensation im Aldehydmolecul selbst stattfände, ohne daß dabei Wasser eliminirt wird. Man gelangt so für die Uvinsäure zu einer Constitutionsformel, die mit dem Gesamtverhalten dieser Säure in Uebereinstimmung steht.



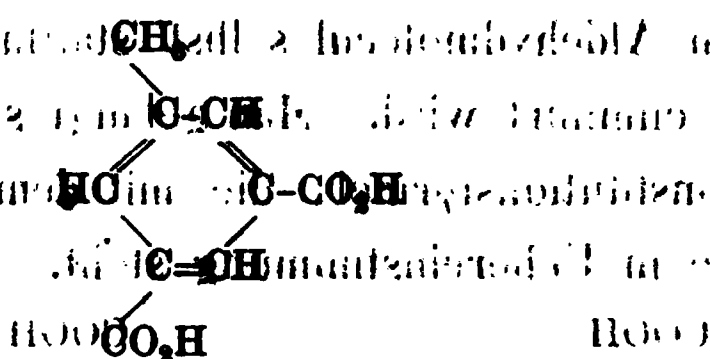
Ich will hier noch anführen, daß die Vermuthung, die Uvinsäure sei vielleicht ein Umwandlungsproduct vorher gebildeter Brenzweinsäure, oder sie werde unter Mitwirkung von Brenzweinsäure erzeugt, nicht zulässig ist. Besondere Versuche haben gezeigt, daß aus Brenzweinsäure keine Uvinsäure erhalten werden kann und daß aus einem Gemenge von Brenzweinsäure und Brenztraubensäure nur so viel Uvinsäure gebildet wird, wie die letztere Säure für sich allein geliefert haben würde.

Uvitinsäure. — Ihre Bildung kann in ähnlicher Weise gedeutet werden. Man kann annehmen, in der alkalischen

Flüssigkeit erfolge die Condensation gleich im Kreise von 4 Moleculen, es bilden sich zunächst, unter Austritt von 3 Moleculen Wasser, ein Körper, der den Benzolring schon nahezu fertig in sich trägt:



Ein solcher Körper könnte ein großes Bestreben zeigen diesen Benzolring wirklich zur Bildung zu bringen; er kann es nur durch Abspaltung einiger Seitenketten: man müßte also annehmen, daß sich von einem Kohlenstoffatom die Gruppe CO_2H von einem anderen die Gruppe $\text{CO}_2\text{CO}_2\text{H}$ löst, und daß gleichzeitig die beiden Kohlenstoffatome in Bindung treten. Dabei ist wiederum darauf aufmerksam zu machen, daß die so abgeleitete Formel



in der That die Formel derjenigen Methylbenzoldicarbonsäure ist, welche der aus Mesitylen entstehenden, mit der Uvitinsäure identischen Mesidinsäure zukommt.

Ich brauche wohl kaum zu versichern, daß ich diese Ableitungen durchaus nicht für erwiesen oder durch die bis jetzt bekannten Thatsachen hinlänglich gestützt erachte; aber sie scheinen mir anzudeuten, daß die Zersetzungsproducte der Brenztraubensäure doch vielleicht durch Condensationsprocesse gebildet werden, welche den bis jetzt genauer erforschten Condensationsvorgängen ähnlich sind.

B o n n, chemisches Institut, März 1874.

Ueber Acenaphten und Naphtalsäure:

von **Arno Behr u. W. A. van Dorp.**

(Eingelaufen den 5. April 1874).

Das Acenaphten, ein Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{12}H_{10}$, wurde entdeckt und erhielt seinen Namen von Berthelot, der es zuerst synthetisch auf die Weise darstellte, dass er Naphtalin zusammen mit Aethylen oder Acetylen durch eine glühende Röhre leitete *); später fand er es auch im Steinkohlentheer auf. **) In neuester Zeit hat Graebe durch eine Dampfdichtebestimmung die von Berthelot aufgestellte Formel bestätigt ***). Endlich ist hier noch die synthetische Bildung des Acenaphtens aus Aethylnaphtalin und Bromäthyl- naphtalin zu erwähnen; Berthelot und Bardy erhielten es sowohl beim Durchleiten von Aethylnaphtalin durch glühende Röhren als auch durch Behandeln von Bromäthyl- naphtalin mit alkoholischem Kali †).

Auf die Constitution des Acenaphtens lässt sich aus den angeführten Bildungsarten und dem sonstigen Verhalten, soweit es bekannt war, kein sicherer Schluss ziehen. Berthelot betrachtet es als eine Vereinigung (addition) von Acetylen und Naphtalin und durch die zuletzt erwähnte Darstellungsweise glauben Berthelot und Bardy bewiesen zu haben, dass es von einer dem Styrol analogen Structur sei. Wir kamen dazu, uns mit dieser Frage zu beschäftigen, weil wir bei einer Untersuchung des sogenannten schweren Steinkohlen- theeröls das Acenaphten gewissermaßen als Nebenproduct in

*) Bull. soc. chim. 18, 215.
**) Bull. soc. chim. 9, 245.

***) Diese Annalen 163, 364.

†) Compt. rend. 74, 1463; diese Annalen 163, 125.

größerer Menge gewannen und uns dieser Körper durch seine ausgezeichneten Eigenschaften zu näherer Untersuchung einlud. Wir fanden bald, daß dem Acenaphten eine andere als die bisher angenommene Constitution zukommt, welche wir am Schlufs dieser Abhandlung auseinandersetzen werden. Das Wesentliche ist, daß das Acenaphten bei der Oxydation in eine Bicarbonsäure des Naphtalins übergeht. Wir haben über diese Säure, die wir Naphtalsäure nennen, eine Notiz in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft (6, 60) veröffentlicht; im Laufe der Untersuchung wurden auch einige Eigenschaften des Acenaphtens von neuem festgestellt.

Acenaphten. Von den flüssigen Producten, welche in großer Menge bei der Destillation des Steinkohlentheers behufs Anthracendarstellung gewonnen werden und zwischen Naphtalin und Anthracen sieden, macht das Acenaphten einen wesentlichen Gemengtheil aus. Nach drei- bis viermaligem Fractioniren von 10° zu 10° hat sich die Hauptmenge desselben in der Fraction 265° bis 275° angesammelt und krystallisiert nach einigem Stehen daraus sehr rein in der Form von flachen Prismen, die fast die ganze Flüssigkeit erfüllen. Auch in den höheren Fractionen sind nicht unbedeutende Mengen davon enthalten, hier aber gemengt mit anderen festen Kohlenwasserstoffen, die seine Reindarstellung erschweren. Der aus Fraction 265° bis 275° abgeschiedene Kohlenwasserstoff wird durch Waschen mit Alkohol von anhängendem Oele befreit und ist nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol für die weitere Verarbeitung genügend rein. Charakteristisch ist die Art seiner Krystallisation aus diesem Lösungsmittel. Er ist darin in der Kälte schwer, in der Wärme leicht löslich und schieft aus einer heifs gesättigten Lösung in mehr als zolllangen weissen Nadeln an *). Um den Schmelzpunkt des

*) Unter Umständen jedoch und zwar sowohl in ganz reinem Zustande

Kohlenwasserstoffs zu bestimmen, wurde so lange umkrystallisirt, bis der aus der Mutterlauge abgeschiedene und der auskrystallisirte Antheil gleichzeitig schmolzen, und auf diesem Wege 95° gefunden. In einer grösseren Menge reinen Acenaphten zeigte das Thermometer während des Erstarrens 93 1/2°. Der Siedepunkt wurde, wenn die Skala sich ganz in Dampf befand, bei 277 1/2° beobachtet. Die Analyse des zur völligen Entfernung der Feuchtigkeits über P₂O₅ destillirten Kohlenwasserstoffs ergab:

0,1885 Grm. lieferten	0,6445 CO ₂	und	0,1145 H ₂ O.
0,0821 Grm. lieferten	0,2575 CO ₂	und	0,0415 H ₂ O.
Berechnet für C ₁₂ H ₁₀ :			
C	93,25		93,51
H	6,75		6,49

Als Reaction auf Acenaphten kann die Bildung der Pikrinsäureverbindung dienen, die recht beständig und in Alkohol schwer löslich ist. Sie bildet orangerothe Prismen, deren Schmelzpunkt bei 161 bis 162° liegt.

0,3025 Grm. gaben 28,5 CC. feuchten N bei 755,7 MM. Barometerstand und 15° C Temperatur.

Gefunden	Berechnet für C ₁₂ H ₁₀ · C ₆ H ₃ (NO ₃) ₃
N	10,92
	10,97

Die thermometrischen Angaben weichen z. Th. erheblich von denen Berthelot's und Gräbe's ab; die Differenzen erklären sich aber daraus, dass wir mehr Material zur Darstellung der Substanz verwenden konnten. Wir hatten im Ganzen 3 bis 400 Grm. Acenaphten unter den Händen, welches wir aus etwa 80 Liter Rohöl isolirten. Wir verdanken letzteres der Güte des Herrn Dr. Cohen, Director der Gesellschaft für chem. Industrie zu Amsterdam, der uns verschiedene Proben freundlichst zur Verfügung stellte.

Naphthalsäure, C₁₂H₈O₄. Von Wichtigkeit für die Frage

als auch, wenn es mit einem festen Kohlenwasserstoff verunreinigt ist, krystallisirt das Acenaphten auch in Blättern.

nach der Constitution sehen uns das Verhalten des Acenaphtens gegen Oxydationsmittel. Wir wählten zunächst eine wässrige Chromsäuremischung und zwar erwiesen sich folgende Verhältnisse am vortheilhaftesten: 5 Grm. Acenaphten, 30 $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 45 H_2SO_4 und 150 H_2O . Man darf die Mischung nicht gleich zum Kochen erhitzen, weil man dann durch starke Kohlensäurebildung Verlust erleidet. Leitet man durch schwaches Erwärmen die Oxydation so, dass sie etwa in 2 bis 3 Stunden beendet ist, so kann man die Kohlensäureentwicklung zwar nicht ganz vermeiden, aber doch auf eine befriedigende Ausbeute rechnen. Wir erhielten 16 bis 20 pC. des Acenaphtens an sublimirtem Oxydationsproduct. Das Acenaphten ist nach der Oxydation in eine röthlichgelbe, krümlige Masse verwandelt. Zur Reinigung kocht man dieselbe nach dem Filtriren am besten mit Alkohol aus, wodurch der größte Theil der färbenden Substanzen und etwa unangegriffenes Acenaphten in Lösung gehen, und unterwirft den Rückstand der Sublimation. Bei starker Hitze sublimirt daraus in Breiten, gezuckten, meist noch röthlichgelb gefärbten Blättern ein Körper, der sich beim Erwärmen leicht in Kalilauge löst. Säuren fällen daraus einen weissen, voluminösen Niederschlag, der aus feinen Nadeln besteht und die entstandene Naphtalsäure darstellt. Für die Analyse wurde partiell gefällt und der erste Niederschlag verworfen.

0,2094 Grm. im Vacuum getrocknet gaben 0,5121 CO_2 u. 0,0724 H_2O .

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4$
C	66,70	66,66
H	3,84	3,70

Auf 140 bis 150° erhitzt verliert die Säure ohne zu schmelzen ein Molecul Wasser und geht in ihr Anhydrid über, welches den Schmelzpunkt 266° C. zeigt.

I. 0,259 Grm. verloren 0,0217 H_2O .

II. 1,0966 Grm. verloren 0,0895 H_2O .

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
H ₂ O	8,38	8,16	8,33.

Das Anhydrid lieferte bei der Verbrennung folgende Zahlen:

I. 0,2948 Grm. aus Säure durch Erhitzen auf 140° erhalten gaben 0,5416 CO₂ und 0,0567 H₂O.
II. 0,2170 Grm. aus Säure durch Erhitzen auf 180° erhalten gaben 0,5776 CO₂ und 0,0625 H₂O.

	Gefunden		Berechnet für C ₁₂ H ₆ O ₃
	I.	II.	
C	72,12	72,50	72,72
H	3,08	3,20	3,03

Die Säure ist fast unlöslich in Wasser. Aether nimmt nur wenig davon auf; reichlich löst sie sich in schwach erwärmtem Alkohol. Erhitzt man jedoch eine auf diese Weise bereitete Lösung bis zum Kochen, so scheiden sich rasch lange flache Nadeln aus, die die Eigenschaften des Anhydrids zeigen. Sie schmelzen bei 266° C. und bei dreistündigem Erhitzen auf 150° verlieren 1,261 Grm. nur 0,0015 an Gewicht; Naphtalsäure hätte 0,1026 Grm. H₂O verlieren müssen. Beim Erhitzen auf 100° giebt die Naphtalsäure zwar auch ganz allmählig Wasser ab, bei der plötzlichen Umwandlung aber muß die wasseranziehende Kraft des Alkohols die Anhydridbildung veranlassen.

Naphtalsäureanhydrid löst sich schwer in Alkohol und krystallisirt daraus in weissen Nadeln. In Benzol ist es ebenfalls schwer löslich. Bemerkenswerth ist seine Beständigkeit gegen die stärksten Reagentien. Mit Br allein oder mit Br und CS₂ gekocht bleibt es unverändert. Kocht man mit rauchender Salpetersäure, wozu es sich schon in der Kälte löst, so schmilzt die durch Wasser hervorgebrachte Ausscheidung wieder bei 266°. In kalter H₂SO₄ löst es sich zu einer gelben, blau fluorescirenden Flüssigkeit; beim Kochen wird

ein kleiner Theil in die Sulfosäure verwandelt, das meiste aber durch Wasser unverändert ausgefällt.

Salze der Naphtalsäure.

Kaliumsalz, $C_{12}H_8O_4K_2 + C_2H_6O$. Zur Darstellung dieses Salzes wurde das sublimirte Anhydrid in wenig Kalilauge gelöst, mit Essigsäure bis zur sauren Reaction versetzt, die erste Ausscheidung von unreiner Naphtalsäure abfiltrirt und das eingedampfte Filtrat mit starkem Alkohol versetzt. Das Salz scheidet sich sogleich in glänzenden Blättchen aus. Wir hatten ihm in unserer ersten Notiz die Formel $C_{12}H_8O_4K_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$ gegeben, da wir das Wasser nur aus dem Verlust und außerdem das Kalium als Carbonat bestimmt hatten.

Eine Elementaranalyse des Salzes zeigte, daß es statt $2\frac{1}{2}H_2O$ 1 Mol. Alkohol enthält.

I. 0,4841 Grm. im Vacuum getrocknet verloren bis 170° erhöht 0,065 und hinterließen beim Versaschen 0,1944 K_2CO_3 .

II. 0,2395 Grm. im Vacuum getrocknet gaben 0,4025 CO_2 und 0,0770 H_2O .

	Gefunden		Berechnet für	
Verlust	I.	II.	$C_{12}H_8O_4K_2 + C_2H_6O$	$C_{12}H_8O_4K_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$
bei 170°	18,48	—	18,59	19,35
K	22,70	—	23,17	23,15
C	—	45,83	46,09	39,12
H	—	3,57	3,55	3,27

Um das Salz frei von Alkohol zu erhalten wurde es in Wasser gelöst, durch Kochen concentrirt und im Vacuum zur Trockne gebracht. Es erscheinen dabei nadelförmige Krystalle, der größte Theil efflorescirt am Rande der Schale. In diesem Zustande ist das Salz wasserfrei, aber stark hygroskopisch, woraus sich der geringe Wassergehalt erklärt.

0,6813 Grm. verloren beim Erhitzen auf 150° 0,0042 = 0,61 pC. H_2O . Die Formel $C_{12}H_8O_4K_2 + H_2O$ verlangt 5,8 pC. H_2O .
0,3387 Grm. bei 150° getrocknet gaben 0,1999 K_2SO_4 .

	Gefunden	Berechnet
K	26,58 pC.	26,81

Ein saures Salz darzustellen gelang nicht. Als eine Lösung des neutralen Salzes mit der entsprechenden Menge Säure längere Zeit gekocht wurde, ging nur sehr wenig davon in Lösung, was beim Erkalten wieder ausfiel und sich beim Erhitzen ohne Rückstand verflüchtigte.

Natriumsalz, $C_{12}H_8O_2Na_2$. Auf dieselbe Weise wie das Kaliumsalz dargestellt wird es als weißes Pulver erhalten, welches frei ist von Wasser und Alkohol.

I. 0,8710 Grm. im Vacuum getrocknet zeigten keinen Gewichtsverlust nach dem Erhitzen auf 150° und hinterließen 0,1495 Na_2CO_3 .

II. 0,2596 Grm. im Vacuum getrocknet gaben 0,4786 CO_2 und 0,0589 H_2O . Na_2CO_3 im Schmelzen war nicht ganz weiß gebrannt.

Gefunden				Berechnet	
	I.	II.			
Na	17,49	—		17,69	
C	—	50,28		50,77	
H	—	2,52		2,81	

Ammoniumsalz, $C_{12}H_8O_2(NH_4)_2$ + C_2H_5O . Wird Naphtalsäure in schwach erwärmtem Alkohol gelöst und dazu alkoholisches Ammoniak gefügt, so scheidet sich das Salz sofort in dünnen glänzenden Blättchen sehr ähnlich dem Kalisalz aus.

I. 0,3501 Grm. im Vacuum getrocknet gaben 0,5172 Platinsalmiak und 0,2259 Pt.

II. 0,2977 Grm. gaben 0,4410 Platinsalmiak und 0,1945 Pt.

III. 0,2249 Grm. gaben 0,4630 CO_2 und 0,1353 H_2O .

Gefunden				Berechnet	
	I.	II.	III.		
N	9,26 9,13	9,32 9,26	—	9,46	
C	—	—	56,15	56,75	
H	—	—	6,69	6,75	

Kocht man die Lösung dieses Salzes in Wasser ein, so scheidet sich zunächst Naphtalsäureanhydrid in feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 266° aus. Daneben entsteht ein stickstoffhaltiger Körper, der leichter in Wasser löslich ist und aus

Alkohol umkrystallisirt ungefähr bei 245° schmilzt endlich Naphtalimid. Ebenso verhält sich eine Lösung der Säure in wässerigem Ammoniak, worin sie leicht löslich ist.

Den Körper vom Schmelzpunkt 245° , der immer nur in geringer Menge entsteht, haben wir nicht untersucht, zur Darstellung des Naphtalimids verfährt man folgendermaßen:

Naphtalimid, $C_{10}H_7NO$. Gefällte Naphtolsäure wird durch Erhitzen auf 150° oder durch Sublimation in das Anhydrid verwandelt und dieses fein gepulvert mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit gekocht. Man sieht alsbald das Pulver sich in feine gut ausgebildete Prismen, des Imids verwandeln. Man erneuert etwa während einer Stunde das verdampfte Ammoniak und erhält dann nach dem Filtriren und Auswaschen fast ganz reines Imid. Dasselbe sublimirt und destillirt unzersetzt in sehr hoher Temperatur. Sein Schmelzpunkt liegt über 280° . Es löst sich in heißem Alkohol aber nur schwierig auf und krystallisirt daraus in langen Nadeln. In Benzol ist es noch schwerer löslich.

I. 0,8414 Grm. sublimirt und aus Benzol umkrystallisirt gaben 0,3936 Platinsalmiak und 0,1723 Pt.

II. 0,2228 Grm. sublimirt, aus Alkohol umkrystallisirt gaben 0,1129 Pt.

III. 0,2088 Grm. nach dem Filtriren ohne weitere Reinigung bei 100° getrocknet gaben 0,1559 Pt.

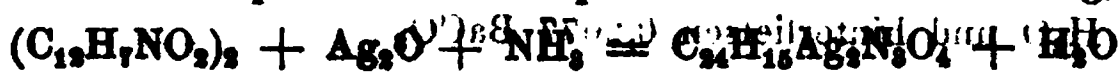
IV. 0,2564 Grm. sublimirt, bei 150° getrocknet gaben 0,6934 CO_2 und 0,0849 H_2O .

Gefunden							Berechnet
	I.	II.	III.	IV.			
N	7,23 7,14	7,16	7,15	—	—	7,11	7,11
C	—	—	—	73,18	—	73,10	73,10
H	—	—	—	8,65	—	8,55	8,55

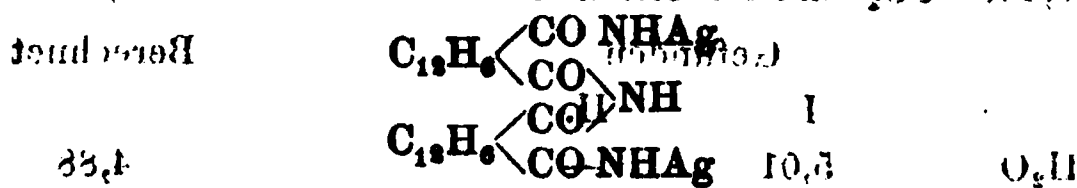
Naphtalimid löst sich in verdünntem Kali beim Erwärmen ziemlich leicht und krystallisirt daraus beim Erkalten in glänzenden dünnen Prismen. Kohlensäure sowie die stärkeren Säuren bringen in der Lösung eine Ausscheidung von zarten Nadeln hervor. Die auf die eine oder andere Weise erhaltene

Substanz sublimirt ohne Rückstand. Weder sie selbst noch das Sublimat schmilzt bei 280°. Es scheint demnach unverändertes Imid zu sein.

In der Absicht Naphthalimidsilber darzustellen, vermischten wir die heiss gesättigte Lösung des Naphthalimids in absolutem Alkohol mit einer alkoholischen Lösung von AgNO_3 . Die Flüssigkeit blieb klar. Auf Zusatz von alkoholischem Ammoniak entstand zuerst eine gallertartige Fällung, die sich beim Umrühren allmählich in einen krystallinischen, schwach gelblich gefärbten Niederschlag verwandelte. Es wurde noch heiss filtrirt und mit Alkohol gut gewaschen. Den Niederschlag wurde im Vacuum von der Einwirkung des Lichts geschützt getrocknet. Die Analyse zeigte, dass nicht das Imidsilber, sondern ein complicirteres Körper nach der Gleichung



entstanden war, dessen Structur sich durch die Formel



veranschaulichen lässt. Aehnliche complicirte Derivate sind bei der Phthalsäure bekannt.

Substanz von verschiedener Darstellung; ergab folgende Daten.

- I. 0,2452 Grm. bei 180° getrocknet hinterliessen 0,0742 Ag.
 II. 0,3380 Grm. im Vacuum getrocknet hinterliessen 0,1161 Ag.
 III. 0,2178 Grm. im Vacuum getrocknet gaben 0,3641 CO_2 und 0,0550 H_2O .
 IV. 0,2737 Grm. im Vacuum getrocknet gaben 16,5 CC. feuchten N bei 757 MM. Barometerstand und 13° C.

	Gefunden				Berechnet	
	I.	II.	III.	IV.	$\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{Ag}_2\text{N}_2\text{O}_4$	$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{AgNO}_2$
Ag	34,48	34,35	—	—	34,56	35,52
C	—	—	45,59	—	46,08	47,37
H	—	—	4,80	—	4,40	4,87
N	—	—	—	7,09	6,72	4,60

Die Substanz ist ziemlich leicht zersetzlich, als sie einige Zeit mit Benzol gekocht wurde, bräunte sie sich stark und der Silbergehalt stieg auf 39 pC.

Eine ausführliche Untersuchung der Ammoniakderivate der Naphtalsäure würde jedenfalls interessante Resultate liefern, durch Mangel an Material sind wir gezwungen, vorläufig davon abzustehen.

Baryumsalz; $C_{12}H_8O_4Ba + H_2O$. Die verdünnte Lösung des Kalisalzes bleibt beim Zusatz von Chlorbaryumlösung zunächst klar. Erst nach längerem Stehen, sogleich aber bei gelindem Erwärmen scheidet sich das Baryumsalz in compacten glänzenden Blättern aus. Mit concentrirten Lösungen erhält man sofort einen Niederschlag.

I. 0,3893 Grm. im Vacuum getrocknet verloren bei 180° 0,0195

H_2O und hinterließen 0,2077 $BaCO_3$.

II. 0,3864 Grm. im Vacuum getrocknet gaben 0,0700 H_2O und 0,4392 CO_2 und hinterließen im Platinschiffchen 0,1805 $BaCO_3$.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
H_2O	5,01	—	4,88
Ba	37,10	37,31	37,13
H	—	2,31	2,17
C	—	38,88	39,02

Das **Strontiumsals** krystallisiert in spießförmigen Krystallen und verhält sich sonst wie das Baryumsalz.

Calciumsalz; $C_{12}H_8O_4Ca + H_2O$. Auf dieselbe Weise wie das Baryumsalz bereitet setzt es sich in Form von kleinen weissen kugelförmigen Krystallaggregaten ab.

0,3838 Grm. im Vacuum getrocknet verloren bei 190° 0,0239 H_2O und hinterließen 0,0784 CaO .

	Gefunden	Berechnet
H_2O	6,64	6,62
Ca	14,59	14,71

Aluminiumsalz; $(C_{12}H_8O_4)_3Al_2 + H_2O$. Setzt man zur heissen Lösung des Kalisalzes Alaunlösung, so entsteht ein flockiger Niederschlag, der beim Kochen fein nadelförmig wird.

0,2645 Grm. im Vacuum getrocknet, verloren bis 180° 0,0105 H_2O ,
und hinterließen 0,0527 Al_2O_3 .

Gefunden

Berechnet

 H_2O

2,60

2,52

Al

7,69

7,45

Das *Silbersalz* wird aus dem Kalisalz und $AgNO_3$ in der Form eines dickflockigen, weissen Niederschlages erhalten, welcher gegen das Licht ziemlich unempfindlich ist. Es wurde nicht analysirt, sondern zur Darstellung des Methyläthers verwandt.

Naphtalsäuremethyläther, $C_{10}H_6O_4(CH_3)_2$. Das Silbersalz wurde mit einem Ueberschuss von CH_3J im zugeschmolzenen Rohr einige Stunden im Wasserbade digerirt, der Röhreninhalt mit Alkohol extrahirt. Aus der eingeeengten, warmen Lösung krystallisirte der Aether in hübsch ausgebildeten farblosen Prismen vom Schmelzpunkt 102° bis 103° . Die Analyse des nicht weiter gereinigten Productes ergab:

0,2137 Grm. im Vacuum getrocknet, lieferten 0,0958 H_2O und 0,5358 CO_2 .

Gefunden

Berechnet

C

68,38

68,85

H

4,98

4,92

Eine verdünnte Lösung von naphtalsaurem Kali (1:200) giebt folgende Reactionen:

Lösungen von Pb, Ag, Hg, Cu bewirken sogleich eine Fällung. — Mit Cd, Zn, Fe, Mn, Co, Ni bleibt die Lösung klar; nach 24 stündigem Stehen und sogleich beim Kochen entsteht eine Fällung. — Al, Ca, Sr, Ba lassen sie ebenfalls klar; beim Kochen entstehen krystallinische Niederschläge.

Mit Magnesialösung fällt auch beim Erhitzen nichts aus; NH_4Cl dagegen bewirkt bei anhaltendem Kochen eine Ausscheidung von Anhydrid.

Constitution der Naphtalsäure und des Acanaphthens. War die Naphtalsäure, wie aus ihrer Entstehung und der Zusammensetzung ihrer Salze fast mit Bestimmtheit hervor-

ging, eine Naphtalinbicarbonsäure, so mußte sie mit Aetzkalk destillirt Naphtalin liefern. Der Versuch wurde so ausgeführt, daß das Kalksalz mit gebranntem Kalk zusammengerieben, mit Wasser übergossen und nach dem Eindampfen der Destillation unterworfen wurde. Bei sehr hoher Temperatur ging ein wenig gefärbter, vollständig erstarrender Körper über, während der Rückstand in der Retorte ganz weiß blieb. Das Destillat war schon am Geruch, an der leichten Sublimation als Naphtalin zu erkennen. Es lieferte außerdem die charakteristische Pikrinsäureverbindung, schmolz, nachdem es durch einmalige Sublimation gereinigt war, bei 81° und zeigte bei der Analyse folgende Daten.

0,1955 Grm. im Vac. getrocknet gaben 0,6672 CO_2 und 0,1129 H_2O .

	Gefunden	Berechnet
C	98,08	93,75
H	6,42	6,25

Die Substanz war offenbar noch nicht vollkommen rein, aber ihre Natur genügend festgestellt. Die Ausbeute haben wir nicht durch Zahlen controlirt, sie scheint aber quantitativ zu sein. Die Umsetzung vollzieht sich nach der Gleichung



In der Benzolreihe entspricht ihr die folgende Reaction:



Wie die Phtalsäuren von Benzol so leitet sich also die Naphtalsäure von Naphtalin ab und zwar müssen in ihr, wie in der Phtalsäure, die beiden Carboxylgruppen in einer besonders nahen Beziehung zu einander gedacht werden wegen der auffallend leichten Bildung des Anhydrids sowohl wie des Imids. Nach der Erlenmeyer-Gräbe'schen Auffassung des Naphtalins wird man ihnen daher in einem und demselben Benzolring und zwar benachbarte Plätze anweisen müssen.

Unentschieden bleibt, an welcher Stelle des Benzolkernes die beiden Carboxylgruppen sich anlagern.

Von der Naphtalimbicarbonsäure, welche von Darmstädter und Wichelhaus aus einem Bicyannaphtalin dargestellt wurde*), ist die Naphtalsäure durchaus verschieden.

Ein weiterer Beweis für die von uns angenommene Constitution der Naphtalsäure ist ihre Entstehung aus dem Acenaphten und umgekehrt wird die Constitution des Acenaphtens durch die Bildung der Naphtalsäure aufgeklärt.

Berthelot schreibt dem Acenaphten eine dem Styrol analoge Constitution zu, weil er beide Körper unter gleichen Bedingungen entstehen sah. Wenn man sich aber erinnert, wie verschieden sich die Wasserstoffatome des Benzols und Naphtalins denselben Reagentien z. B. Brom gegenüber verhalten, so darf man sich nicht wundern, in analoger Reaction bei beiden verschieden constituirte Körper entstehen zu sehen. Aus Aethylbenzol bildet sich unter der Wirkung der Hitze Styrol, dessen Constitution als Vinylbenzol feststeht und wobei die Wasserstoffabspaltung sich in der Aethylgruppe nach folgender Gleichung vollzieht:



Ginge beim Aethylnaphtalin die Umsetzung in gleicher Weise von statten, so könnte das Acenaphten bei der Oxydation keine zweibasische, sondern nur eine einbasische Säure liefern, wie auch aus Styrol nur Benzoësäure erhalten wird. Da aber aus Acenaphten, wie wir gezeigt haben, die zweibasische Naphtalsäure entsteht, so muß man sich den Vorgang bei der Bildung des Acenaphtens aus Aethylnaphtalin so denken, daß unter dem Einfluss der Hitze ein Wasserstoff der Aethyl- zusammen mit einem der Naphtalingruppe aus-

*) Diese Annalen 153, 309.

tritt, wodurch eine nochmalige Bindung der beiden Reste zu Stande kommt. Es würde dies der Gleichung



entsprechen.

Wäre das Acenaphten ein ungesättigter Kohlenwasserstoff von der Structur des Styrols, so dürfte man erwarten, dass es mit Leichtigkeit Wasserstoff aufnehmen würde. In Wirklichkeit wird es von Natriumamalgam nicht reducirt. Nachdem eine alkoholische Lösung von Acenaphten eine Woche lang auf dem Wasserbade mit dem Amalgam digerirt worden war, zeigte der durch Wasser abgeschiedene Kohlenwasserstoff genau den Schmelzpunkt des Acenaphtens.

Acetylnaphtalin, $C_{12}H_8$. Nach dem Gesagten lässt sich das Acenaphten auch auffassen als ein Aethylnaphtalin, in welchem das zweiwerthige Aethylen an die ebenfalls zweiwerthige Naphtylengruppe gebunden ist. Es war demnach auch die Existenz eines Acetylnaphtalins vorauszusehen. Im Laufe von Versuchen über die Einwirkung des erhitzten Bleioxyds auf flüchtige organische Körper *) fanden wir, dass Acenaphten, dampfförmig über noch nicht rothglühendes Bleioxyd geleitet, fast quantitativ in Acetylnaphtalin übergeht. Bei dieser Reaction werden einfach 2 Wasserstoffatome der Aethylengruppe abgespalten und zu Wasser verbrannt:



An einer Reihe von Körpern: Benzyltoluol, Dibenzyl, Aethylbenzol hat sich gezeigt, dass diese Wasserstoffabspaltung mit der größten Leichtigkeit da von statten geht, wo sie sich in einem und demselben Molecul vollziehen kann.

Das Acetylnaphtalin krystallisirt aus Alkohol, worin es

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 6, 753. 57.1

sehr leicht löslich ist, in grossen, compacten, glänzenden Blättern, denen eine Gelbfärbung dauernd anhaftet. Es schmilzt bei 92 bis 93°. Die Analyse ergab folgende Daten:

0,2042 Grm. im Vacuum getrocknet gaben 0,7097 CO₂ und 0,1001 H₂O.

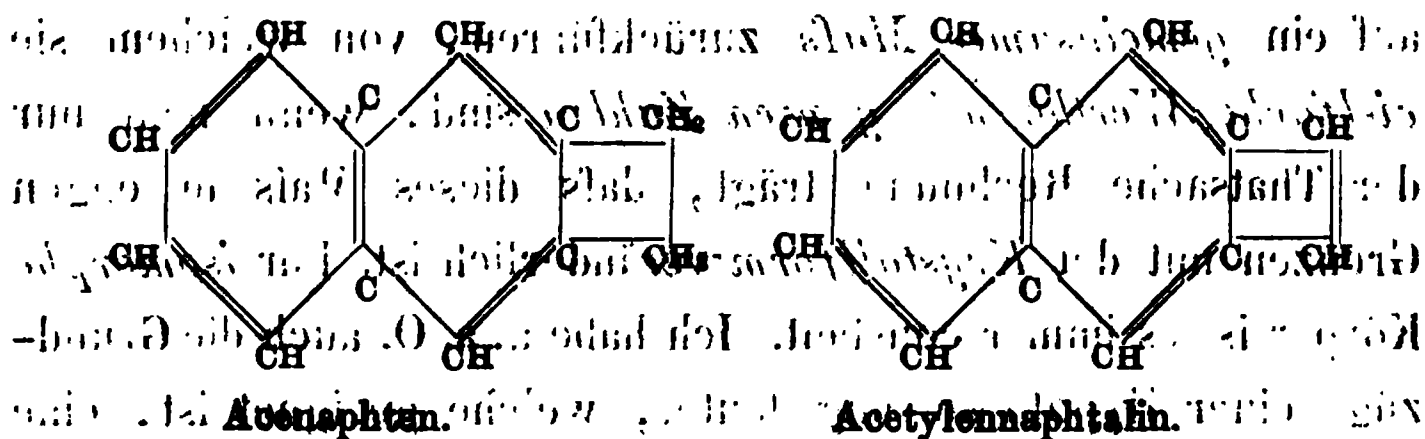
	Gefunden	Berechnet
C	94,79	94,74
H	5,45	5,26

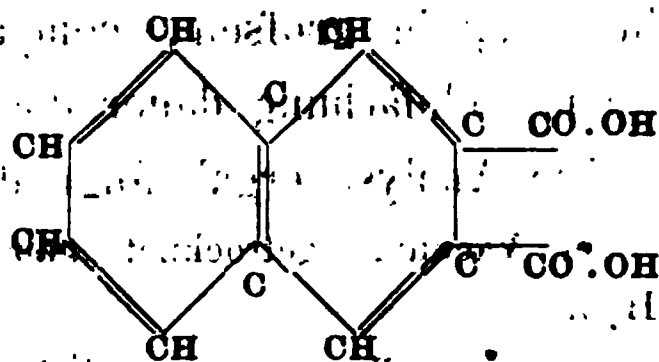
Charakteristisch durch ihre Schwerlöslichkeit und den hohen Schmelzpunkt ist die Pikrinsäureverbindung, die auch aus verdünnten Lösungen des Kohlenwasserstoffs in Alkohol durch Pikrinsäure in dunkelgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 201° bis 202° ausgefällt wird.

Mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung behandelt wird das Acetylnaphtalin leicht in Acenaphten zurückverwandelt. Bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig liefert es Naphtalsäure.

Es scheint sich leicht zu polymerisiren. Wenigstens hatte eine kleine Menge, die zum Zweck der Bleichung in Benzol gelöst längere Zeit dem Sonnenlicht ausgesetzt war, nach dem Verdunsten des Benzols sich als ein compacter Krystall ausgeschieden, dessen Schmelzpunkt nun bei circa 226° lag und durch Umschmelzen erniedrigt wurde.

Die Beziehungen zwischen Acenaphten, Acetylnaphtalin und Naphtalsäure lassen sich durch folgendes Schema veranschaulichen:





Naphtalsäure.

Die weitere Untersuchung des Acetylnaphtalins hat Herr Blumenthal im unten genannten Laboratorium übernommen.

Organisches Laboratorium der Gewerbeacademie.

Berlin, im März 1874.

Untersuchungen über die Volumconstitution fester Körper:

von Dr. H. Schröder.

(Eingelaufen den 2. Mai 1874.)

I. An die Redaction von Poggendorff's Annalen und an die Redaction des neuen Jahrbuches für Mineralogie habe ich die Mittheilung gemacht, daß die *Volumen der Componenten und respective der Elemente jeder Verbindung in einfachen Verhältnissen stehen*. Es lassen sich alle *Volumen* auf ein *gemeinsames Maß* zurückführen, von welchem sie *vielfache Werthe mit ganzen Zahlen* sind, wenn man nur der Thatsache Rechnung trägt, daß dieses Maß in engen Grenzen mit der *Krystallform* veränderlich ist. Für *isomorphe* Körper ist es immer constant. Ich habe a. a. O. auch die Grundzüge einer *Hypothese* angedeutet, welche geeignet ist, eine so allgemeine und merkwürdige Thatsache auf eine *theoretische Ursache* zurückzuführen. Zur Begründung derselben

ist die Feststellung einer sehr großen Summe übereinstimmender Thatsachen erforderlich. Möge es mir gestattet sein, auch in den Annalen der Chemie und Pharmacie eine Reihe derselben, nach Maßgabe, wie sie sich mir als zur Mittheilung reif darbieten, vorzulegen.

Isosterismus entsprechender Seleniate und Chromate.

II. Soweit die Seleniate und Chromate bis jetzt untersucht sind, erweisen sie sich nicht nur isomorph, sondern auch isoster, d. h. von gleichem Volum.

a. Für *Kaliumchromat* $= K_2CrO_4$; $m = 194$; rhombisch, ist beobachtet:

$s = 2,612$ Thomson;	$v = 74,3$;	} i. M. $v = 72,4$.
$s = 2,640$ Karsten;	$v = 73,5$;	
$s = 2,691$ Schiff;	$v = 72,1$;	
$s = 2,705$ Kopp;	$v = 71,7$;	
$s = 2,717$ Joule und Playfair;	$v = 71,4$;	
$s = 2,721$ Schröder;	$v = 71,3$;	

Für das *Kaliumseleniat* $= K_2SeO_4$; $m = 221$; mit ersterem rhombisch isomorph ist beobachtet:

$s = 3,050$ Topsoe; $v = 72,4$.

Das Chromat und Seleniat sind also isoster.

b. Für das *Ammoniumchromat* $= Am_2CrO_4$; $m = 152$ ist beobachtet:

$s = 1,866$ Schröder; $v = 81,5$.

Für das *Ammoniumseleniat* $= Am_2SeO_4$, $m = 179$, monoklin, ist beobachtet:

$s = 2,162$ Topsoe; $v = 82,8$.

Auch diese beiden Volume sind gleich zu erachten.

c. Für das durch Fällung dargestellte *Baryumchromat* $= BaCrO_4$; $m = 253$ ist beobachtet:

$s = 4,49$ Schafarik;	$v = 56,4$	} i. M. $v = 60,0$.
$s = 4,300$ Schröder;	$v = 58,8$	
$s = 3,90$ Bödecker und Giseke;	$v = 64,9$	

Für das *Baryumseleniat* $= BaSeO_4$; $m = 280$, ist beobachtet:

$s = 4,67$ bei 22° Schafarik; $v = 60,0$.

Die Krystallform dieser beiden Verbindungen ist nicht bekannt. Sie erscheinen ebenfalls isoster.

d. *Rothbleierz* $= \text{PbCrO}_4$; $m = 323$; monoklin. Es ist beobachtet:

$s = 5,9$ bis $6,0$ Naumann's und Dana's Angabe; $v = 54$ bis 55 .

Für das *Bleiseleniat* $= \text{PbSeO}_4$; $m = 350$ ist beobachtet:

$s = 6,37$ bei 22° Schafarik; $v = 54,9$ bis 55 .

Beide Volume sind gleich.

e. Für das trikline *Kaliumzinkseleniat* $= \text{K}_2\text{SeO}_4, \text{ZnSeO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$; $m = 465$ ist beobachtet:

$s = 3,210$ Topsøe; $v = 144,9$.

Für das entsprechende *Kaliummagnesiumchromat* $= \text{K}_2\text{CrO}_4, \text{MgCrO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$; $m = 370$ (Dichtigkeitsmessungen von H. Schröder S. 11) ist beobachtet:

$s = 2,600$ Schröder; $v = 142,3$.

Da die isomorphen Sulfate und Seleniate des Zinks und Magnesiums, wie aus sehr zahlreichen Beobachtungen hervorgeht, stets isoster sind, so sind auch die beiden genannten Verbindungen vergleichbar. Sie sind offenbar ebenfalls isoster.

Es wird fernerhin nützlich werden, diesen bis jetzt allgemeinen Isosterismus entsprechender Chromate und Seleniate festgestellt zu wissen.

Mannheim, 30. April. 1874.

Untersuchung eines Benzolverlaufs;

von **K. Helbing**.

Bei der Destillation des leichten Steinkohlentheeröls, wie dieselbe zur fabrikmässigen Darstellung von Benzol u. s. w. betrieben wird, gehen bekanntlich bei einer Temperatur, die bedeutend unter dem Siedepunkte des Benzols liegt, schon leichtflüchtige Flüssigkeiten über, die gewöhnlich kurzweg als Vorlauföle von Benzin bezeichnet werden und über deren nähere Bestandtheile bisher nur vereinzelte Beobachtungen zur allgemeinen Kenntniss gelangt sind. Herr Professor Erlenmeyer hat vor etwa sieben Jahren in einem Benzolverlauf, den er auf den Kohlenwasserstoff C_6H_6 untersuchte, Metaceton *) aufgefunden. Leider stand das zu jener Untersuchung verwandte Material nicht mehr zur Disposition. Herr Prof. Erlenmeyer veranlasste mich deshalb, einen ihm von den Herren J. W. Weiler u. Co. in Cöln in liberalster Weise zur Verfügung gestellten Benzolverlauf in Untersuchung zu nehmen, um womöglich eine grössere Menge des in vieler Beziehung so interessanten Metacetons zu eingehenderem Studium desselben zu gewinnen.

Das Untersuchungsmaterial von Herren J. W. Weiler und Co. besaß eine gelbe Färbung einen unangenehmen, lauchartigen, an den von weissen Rüben erinnernden Geruch und rief auf der Zunge einen süßlichen brennenden Geschmack hervor; bei $17,5^\circ$ besaß dasselbe das spec. Gewicht 0,899. Bei gewöhnlicher Temperatur war es vollkommen klar, wurde aber in einer Kältemischung trübe, ohne dass es gelang, selbst

*) Nach mündlicher Mittheilung; die betr. Untersuchung gelangte nicht zur Veröffentlichung.

bei starker Abkühlung einen Theil des darin enthaltenen Benzols oder die vorhandenen Feuchtigkeitsspuren in fester Form abzuscheiden. Die Beseitigung der letzteren gelang nach mehreren Versuchen am besten durch Erwärmen der Flüssigkeit mit kohlensaurem Kali am aufsteigenden Kühler. Beim Schütteln des Vorlaufs mit Wasser trat keine merkliche Volumveränderung ein.

Die Elementaranalyse des getrockneten Vorlaufs lieferte folgende Zahlen:

C	80,07
H	6,71
S	13,71
<hr/>	
	100,49.

I. 0,1404 Grm. Substanz mit chromsaurem Blei und vorgelegtem metallischem Kupfer verbrannt gaben 0,0848 H_2O , entsprechend 0,00942 H, und 0,4122 CO_2 , entsprechend 0,11242 C.

II. 1,3020 Grm. Substanz mit concentrirter Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohre oxydirt gaben 1,2997 $BaSO_4$, entsprechend 0,1785 S.

Aus dieser Analyse ergab sich zwar sofort, daß in dem mir zu Gebote stehenden Material weder Metaceton, noch ein sonstiger sauerstoffhaltiger Körper enthalten sein konnte; da aber andererseits die Gegenwart von Diacetylen (Tetrol) in den Destillationsproducten der Steinkohle noch immer eine offene Frage ist, so unterwarf ich doch den gegebenen Benzolvorlauf einer näheren Untersuchung.

Ich versuchte zunächst durch fractionirte Destillation unter Anwendung der von L i n n e m a n n angegebenen Condensationsaufsätze den Vorlauf in seine einzelnen Gemengtheile zu trennen; anfänglich würde das Uebergehende von 10 zu 10, später von 5 zu 5 Graden, zuletzt noch in engeren Grenzen getrennt aufgefangen und die Destillation jedesmal unterbrochen, sobald das Thermometer auf 79° gestiegen war; die Flüssigkeit begann anfangs bei 35° zu sieden und das Thermo-

meter stieg rasch auf 43° ; im weiteren Verlaufe der Arbeit erhielt ich aber schon bei 18° ein Destillat.

Nach wiederholtem Destilliren wurden die einzelnen Fractionen auf ihre spec. Gewichte untersucht.

Fraction 25° bis 35° zeigte 0,865 sp. G.				
"	35°	"	40°	" 0,971 "
"	40°	"	45°	" 1,006 "
"	45°	"	50°	" 1,005 "
"	50°	"	55°	" 0,943 "
"	55°	"	60°	" 0,902 "
"	60°	"	65°	" 0,866 "
"	65°	"	70°	" 0,861 "
"	70°	"	75°	" 0,870 "
"	75°	"	79°	" 0,876 "

Das höhere specifische Gewicht der zwischen 35° und 60° übergegangenen Fractionen liefs die Gegenwart von Schwefelkohlenstoff vermuthen; sie wurden deshalb mit alkoholischem Kali geprüft und lieferten hierbei eine beträchtliche Menge von xanthogensaurem Kali. Aber nicht nur diese schwereren, sondern auch alle übrigen Fractionen mit Ausnahme der letzten von 75° bis 79° erstarrten beim Zusammenbringen mit alkoholischem Kali zu gelblich gefärbten krystallinischen Massen. Brom wirkte unter Zischen auf sämtliche Fractionen ein; doch fand die Reaction bei den höheren Fractionen in einem weniger energischen Grade statt, als bei den übrigen.

Selbst nach monatelang fortgesetztem Fractioniren gelang es mir nicht, Flüssigkeiten von constantem Siedepunkte zu erhalten; doch gingen bei Weitem die größten Mengen des Vorlaufs zwischen 43 und 55° und von 75° an über. Nach der Angabe des Fabrikanten sollte der Vorlauf noch 20 pC. Benzol enthalten; ich suchte daher die Menge des letzteren dadurch zu bestimmen, dafs ich die höher siedenden Fractionen mit einer starken Kältemischung umgab. Der über 70° siedende Theil wurde hierbei vollständig, die Fraction 75° bis 79° fast vollständig fest; dagegen blieb die nächst niedriger sie-

dende Portion schon vollkommen flüssig; ich erhielt hierbei durch mehrmalige Wiederholung, so lange noch eine Krystallisation eintrat, aus 900 Grm. Vorlauf 460 Grm. Benzol, mithin enthalten 100 Theile Vorlauf 51 Theile Benzol.

Die Menge des vorhandenen Schwefelkohlenstoffs konnte direct aus der oben angeführten Elementaranalyse berechnet werden; in 100 Theilen Vorlauf waren 13,71 Schwefel enthalten, woraus sich die Menge des Schwefelkohlenstoffs zu 16,28 pC. berechnet.

Untersuchung der Fractionen von den Siedepunkten 18 bis 40°.

Um den in den flüchtigsten Theilen des Vorlaufs enthaltenen Kohlenwasserstoff frei von Schwefelkohlenstoff zu erhalten, destillirte ich die niederste Fraction (18 bis 21°) noch zu wiederholten Malen, fing das zwischen den einzelnen Graden Uebergehende getrennt auf und fractionirte dieses abermals; allein selbst nach mehrmaliger Wiederholung dieser Operation konnte ich schon in den ersten Tropfen des Destillats mit alkoholischem Kali noch die Anwesenheit von Schwefelkohlenstoff nachweisen. Ich versuchte nacheinander die angedeutete Absicht auf dem Wege der fractionirten Condensation zu erreichen. Ich verband zu diesem Zwecke das Fractionskölbchen mit einem aufsteigenden Kühler, an den sich wieder ein absteigender anschloß; durch den ersteren liefs ich Wasser von 20 bis 21° Wärme fließen, das Rohr des absteigenden war mit Eis und Kochsalz umgeben; die Vorlage stand ebenfalls in einer Kältemischung. Der Erfolg war der gleich ungünstige; in jedem Theile des Destillates brachte weingeistiges Kali Schwefelkohlenstoffreaction hervor. Nachdem ich mich überzeugt hatte, daß auf dieser Art die beabsichtigte Trennung sich nicht bewerkstelligen liefs, suchte ich die Bildung des xanthogensauren Kali's und dessen

Löslichkeit in Wasser zur Entfernung des Schwefelkohlenstoffs zu benutzen. Zu diesem Zwecke liefs ich in einen Kolben, der in einer Kältemischung stand und mit einem aufsteigenden, ebenfalls mit Kältemischung umgebenen Destillationsrohr verbunden war, einige Tropfen alkoholisches Kali fließen. Dieselben bewirkten nach kurzer Zeit, dafs die ganze Flüssigkeit zu einer festen, schmutziggelben Masse erstarrte. Auf Zusatz von Wasser zu derselben entstanden zwei Schichten, eine geringe, ölige, gelb gefärbte, auf dem Wasser schwimmende und eine braun gefärbte wässerige; nachdem die letztere von der ersteren getrennt worden war, wurde die ölige in den Kolben zurückgegeben und wieder mit wenig alkoholischer Kalilösung versetzt; die Flüssigkeit wurde wieder fest, worauf wieder Wasser zugesetzt und nach abermaliger Trennung der beiden Schichten von Neuem auf die angegebene Weise verfahren wurde. Ich habe den Versuch mit circa 7 Grm. Flüssigkeit vorgenommen, die selbst nach sechsmaligem Versetzen mit alkoholischem Kali und Abscheidung des xanthogensauren Kali's auf abermaligen Zusatz wieder zu einem festen Brei erstarrte. Es scheint, als ob die Theilchen des voluminösen Kaliumxanthogenats die noch nicht zersetzte Schwefelkohlenstoffmenge so umhüllen, dafs ein weiteres Eintreten der besprochenen Reaction nicht stattfinden kann. Da es ausserdem bei dieser Trennungsmethode nöthig gewesen wäre, die Flüssigkeiten oftmals umzugiefsen und meist mit offenen Gefäfsen zu hantiren, so musste ich befürchten, hierbei einen zu beträchtlichen Verlust an Substanz zu erleiden, und versuchte nunmehr, den Schwefelkohlenstoff durch Schütteln mit wässerigem Schwefelkalium zu zersetzen, erreichte aber auch auf diese Weise selbst nach mehrwöchentlichem Schütteln der Flüssigkeit mit einem bedeutenden Ueberschusse nicht im Entferntesten meine Absicht. Ich musste daher davon abstehen, den Kohlenwasserstoff als sol-

chen aus dem Vorlaufe zu isoliren und beschränkte mich darauf, die Bromverbindung desselben darzustellen. Da ohne-
dieß, wie sich im weiteren Verlaufe der Arbeit zeigte, in den
flüchtigsten Theilen des Vorlaufs zwei Kohlenwasserstoffe
nebeneinander vorhanden waren, so hätte mir auch ein Ge-
lingen der oben erwähnten Trennungsversuche kein brauch-
bares Resultat geliefert.

Zur Darstellung der Bromverbindungen brachte ich die
Fractionen von den Siedepunkten 18 bis 40° in kleineren
Mengen in einen Becherkolben, der in einer Mischung von
Kochsalz und Eis stand und mit einem aufsteigenden, mit
gleicher Kältemischung umgebenen Kühler verbunden war,
und liefs durch eine Kugelhahnbürette Brom zufließen. Vor-
versuche hatten ergeben, daß es am zweckmäßigsten war,
die Bürette in der Weise anzubringen, daß sie nicht in die
Flüssigkeit eintauchte, sondern in geringer Höhe über der
Oberfläche derselben sich befand. Das Ende der Bürette war,
in eine feine Spitze ausgezogen, so daß nur sehr geringe
Mengen Brom zur gleichzeitigen Einwirkung gelangen konn-
ten. Da es außerdem je nach der Heftigkeit der Reaction
und der dabei freiwerdenden Wärme nöthig wurde, den Zu-
fluß von Brom in längeren oder kürzeren Pausen vor sich
gehen zu lassen, so wurde die Operation so bedeutend ver-
langsamt, daß die Bromirung verhältnismäßig geringer Men-
gen oft mehrere Stunden in Anspruch nahm. Die den Kolben
umgebende Kältemischung wurde von Zeit zu Zeit erneuert
und die Flüssigkeit dadurch während der Dauer des Versuches
von außen stark abgekühlt. Allein trotz der Anwendung
dieser Vorsichtsmaßregeln verlief die Reaction, die von hef-
tigem Zischen und Spritzen begleitet war, theilweise nicht in
der gewünschten Weise. Die Flüssigkeit erwärmte sich oft
sehr beträchtlich, wobei starke Wolken von Bromwasserstoff

entwichen, die jedenfalls von der Bildung von Bromsubstitutionsproducten herrührten.

Die einzelnen Tropfen lösten sich Anfangs unter sofortiger Entfärbung in der Flüssigkeit; später riefen sie eine gelbliche, zuerst schnell wieder verschwindende, allmähig aber länger anhaltende Färbung hervor, die gegen Ende der Reaction auch beim Schütteln und Stehenlassen der Flüssigkeit unverändert blieb. Ich glaubte zuerst, dass letzteres ein Zeichen der Beendigung der Reaction wäre und von überschüssig zugesetztem Brom herrührte, konnte mich aber bald überzeugen, dass auch auf die bereits constant gelb gefärbte Flüssigkeit weiter zutropfendes Brom noch energisch einwirkte. Mit dem Zusetzen des letzteren hörte ich daher erst auf, als keine bemerkbare Reaction mehr eintrat und schüttelte alsdann die schwere, in Wasser untersinkende röthgelbe Flüssigkeit nach kurzem Stehen mit verdünnter Kalilauge. Diese nahm hierbei nicht nur Brom und Bromwasserstoff auf, sondern zersetzte auch eine geringe Menge Schwefelkohlenstoff, wodurch sie eine rothe Farbe annahm. Das Gemenge des Schwefelkohlenstoffs und der Bromüre, das einen sehr unangenehmen, die Augen und Schleimhäute stark angreifenden Geruch besaß, wurde hierauf mit destillirtem Wasser gewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit keine alkalische Reaction mehr zeigte, und dann zur Beseitigung des größten Theiles der ihm anhängenden Feuchtigkeit durch ein trockenes Filter abgegossen.

Ich versuchte nunmehr, die Flüssigkeit, ohne dieselbe weiter zu trocknen, zu destilliren. Beim Erhitzen über der Lampe mit untergelegtem Asbestbade ging zwar ein Theil des Schwefelkohlenstoffs über, die Flüssigkeit färbte sich aber sehr bald braun und schied, als das Thermometer auf 120° gestiegen war, einen schwarzen Absatz aus; beim weiteren Erhitzen trat vollständige Zersetzung und starke Bromwasser-

stoffentwicklung ein. Ähnlich verhielt sich das Gemenge beim Erwärmen auf dem Wasserbade; nach dem Abdestilliren des Schwefelkohlenstoffs stieg das Thermometer rasch auf 96° ; bei dieser Temperatur ging nichts mehr über; dagegen färbte sich auch hier schon nach einiger Zeit die Flüssigkeit schwärzlich und schied eine kohlige Masse ab. Besser gelang der Versuch, als ich die Flüssigkeit im Dampfstrom destillirte. Hierbei ging anfangs ein farbloses, stark lichtbrechendes Liquidum über, das fast nur aus Schwefelkohlenstoff bestand, diesem folgte eine schwach gelblich gefärbte, schwere Flüssigkeit von angenehmem, schwach süßlichem Geruche, die getrennt aufgefangen wurde. Als die größte Menge dieser Verbindung übergegangen war, trat ein neuer, unangenehm scharfer, stark zu Thränen reizender Geruch auf, während der im Destillationsgefäße zurückbleibende Theil fortwährend dunklere Färbung und zähere Consistenz annahm. Die Destillation wurde unterbrochen, als mit den Wasserdämpfen keine öligen Tropfen mehr in die Vorlage übergingen. Nach einiger Zeit waren die dem Destillationsrohre noch anhängenden Theilchen, sowie die zuletzt übergegangene Portion zu einer gelblich-weißen, sich fettig anführenden Masse erstarrt. Der im Kolben zurückgebliebene dunkelbraun gefärbte Antheil von äußerst unangenehmem Geruche blieb noch längere Zeit zähflüssig, erstarrte aber bei starker Abkühlung nach einigen Tagen zu einer festen schwarzbraunen harzartigen Masse.

Flüssiges Bromür.

Das gelblich gefärbte flüssige Bromür wurde, nachdem es vom Wasser getrennt worden war, mit Chlorcalcium getrocknet; zunächst dessen Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt bestimmt, und das Brom aus dem Verluste berechnet.

0,4329 Grm. Substanz mit Kupferoxyd und vorgelegtem metallischem Kupfer verbrannt, lieferten 0,1618 H_2O entsprechend 0,0180 H, und 0,4091 CO_2 , entsprechend 0,1116 C.

In Procenten ausgedrückt:

C	25,77	—
H	4,15	—
Br	—	70,08

Die Resultate dieser Analyse stimmen am nächsten mit der Formel von Amylenbromür $C_5H_{10}Br_2$, welche verlangt:

C_5	60	26,09
H_{10}	10	4,85
Br_2	160	69,56
	230	100,00.

Die Ergebnisse der obigen Analyse zeigten deutlich, daß das auf die angegebene Weise erhaltene Amylenbromür noch theilweise durch Bromsubstitutionsproducte verunreinigt war; um es von letzterem zu befreien, unterwarf ich den Theil, welcher nach erstmaliger Destillation im Dampfstrom die geringste Färbung besessen und bei der Analyse die obigen Zahlen geliefert hatte, einer abermaligen Destillation mit Wasserdämpfen. Die Hauptmenge der hierbei übergehenden Flüssigkeit besaß nur mehr einen schwachen Stich ins Gelbliche und nur ein kleiner, zuletzt übergehender Theil besaß gelbliche Färbung; im Kolben blieb diesmal ein sehr geringer fester schwarzer Rückstand. Leider wurde aber auch hierdurch, wie aus den Resultaten der nachfolgenden Analysen hervorgeht, nicht vollkommen reines Amylenbromür erhalten.

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.

I. 0,2730 Grm. Substanz, mit Kupferoxyd und vorgelegtem metallischem Kupfer verbrannt, lieferten 0,1057 H_2O , entsprechend 0,01174 H, und 0,2621 CO_2 , entsprechend 0,07148 C.

II. 0,3060 Grm. Substanz lieferten 0,1161 H_2O , entsprechend 0,01290 H, und 0,2940 CO_2 , entsprechend 0,08018 C.

Brombestimmung.

III. 0,3013 Grm. Substanz mit Kalk geglüht lieferten 0,4903 AgBr, entsprechend 0,20864 Br.

	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	26,09	26,18	26,20	—
H	4,85	4,30	4,21	—
Br	69,56	—	—	69,24.

Beim Erhitzen des so dargestellten Amylenbromürs auf dem Asbestbade gingen etwa bei 40° einige Tropfen Flüssigkeit, wahrscheinlich Amylhydrür, über; das Thermometer stieg rasch auf 165°; bei dieser Temperatur fing die übrige Flüssigkeit an zu destilliren und ging zwischen 170° und 175° vollständig über; ein kleiner Theil zersetzte sich hierbei unter Abgabe von Bromwasserstoff und Kohleabscheidung.

Die Bestimmung des specifischen Gewichtes des Amylenbromürs wurde in einem mit einer Marke versehenen Gefäßchen vorgenommen. Nach Abzug des Gewichtes des Pyknometers wurden hierbei folgende Zahlen erhalten:

	Wasser	Amylenbromür
bei 0°	8,0659	4,1215

woraus sich das spec. Gewicht zu 1,8448 bei 0° berechnet.

Leider war die Menge des mir zu Gebote stehenden Amylenbromürs zu gering, um Versuche damit anstellen zu können, die zur Aufklärung der Constitution desselben hätten führen können. Schorlemmer betrachtet das aus Amylwasserstoff, der aus amerikanischem Steinöl gewonnen wurde, erhaltene Amylen als normales *). Hecht und Straufs **) sprechen sich in einer soeben veröffentlichten Arbeit über das Hexylen, auf die ich später zurückkommen werde, dahin aus, daß das Hexylen, welches von Williams ***) unter den Destillationsproducten der Bogheadkohle aufgefunden wurde, als normales zu betrachten sei. Man kann dann in

*) Neues Handwörterbuch der Chemie, Braunschweig 1872. Bd. I. Seite 432.

**) Ann. Chem. Pharm. 179, 70.

***) Chem. Soc. Journ. 15, 359; Ann. Chem. Pharm. 186, 103.

analoger Weise wohl annehmen, dass das von Williams in demselben Material aufgefundene Amylen *) ebenfalls normales gewesen sei und daher auch Amylen, das sich aus andern Kohlen unter jedenfalls ähnlichen Bedingungen bildet, in gleicher Weise constituirt sein müsse.

Festes Bromür.

Wie oben erwähnt, blieb bei der Destillation des mit Brom behandelten Vorlaufs nicht nur im Kolben ein schwarzer zäher Rückstand, sondern es setzte sich auch im Kühlrohr eine geringe Menge eines festen gelblichen Körpers ab. Beide lösten sich etwas schwer in kaltem, sehr leicht in heissem Alkohol und Aether. Der schwarze Rückstand wurde zuerst mit einigen Tropfen kalten Alkohols durchfeuchtet und zwischen Filtrirpapier gepresst; dies wurde so oft wiederholt, bis die schwarze Färbung in eine hellbraune übergegangen war, alsdann wurde der Rückstand in möglichst geringer Menge heissen Alkohols gelöst; beim Erkalten schied sich die Substanz fast vollständig wieder ab und wurde, nachdem dies öfters wiederholt worden war, als ein fast weisses, krystallinisches Pulver erhalten. Die Beseitigung der letzten Antheile der färbenden Verunreinigungen gelang jedoch erst vollständig, als der Niederschlag mehrmals aus kaltem Alkohol umkrystallisirt worden war; auf diese Weise erhielt ich denselben vollkommen farblos theils in Form hübscher Efflorescenzen, theils in kleinen, zu Warzen vereinigten Nadeln, die sich etwas fettig anfühlten. Es gelang zwar auch, die alkoholische Lösung des festen Bromürs durch Behandeln mit Thierkohle zu entfärben, doch war dieses Verfahren weniger geeignet, da die Kohle auch einen grossen Theil des Bromürs zurückhielt. Den Schmelzpunkt der frisch dargestellten Krystalle

*) Ann. Chem. Pharm. 100, 384.

find ich bei 99°. Die Analyse derselben ergab folgende Resultate:

I. 0,2407 Grm. Substanz mit Kupferoxyd und vorgelegtem metallischem Kupfer verbrannt lieferten 0,0289 H_2O , entsprechend 0,00321 H, und 0,0709 CO_2 , entsprechend 0,01934 C.

Die Brombestimmung wurde am gleichen Tage ausgeführt.

II. 0,2757 Grm. Substanz mit Kalk geglüht lieferten 0,5542 AgBr, entsprechend 0,23588 Br.

Der Procentgehalt beträgt demnach:

	I.	II.
C	12,92	12,83
H	2,15	1,80
Br	—	85,54

Diese Zahlen stimmen ziemlich gut mit der Formel $C_4H_6Br_4$. Dieselbe verlangt:

C_4	48	12,83
H_6	6	1,80
Br_4	$\frac{320}{377}$	$\frac{85,57}{100,00}$

Das feste Bromür war somit sehr wahrscheinlich ein Crotonylentetrabromür. C a v e n t o u *), dem wir die Kenntniss eines Crotonylens und seiner Additionsproducte mit Brom verdanken, giebt an, dass dasselbe zwischen 18° und 24° überdestillirt, da die ersten Tropfen des Vorlaufs bei dieser Temperatur übergingen, so liess sich schon beim Beginne der Arbeit vermuthen, dass in dem Benzolvorlauf Crotonylen enthalten wäre. Das Tetrabromür hat C a v e n t o u dargestellt, indem er das Dibromür mehrere Tage lang mit einem Ueberschuss von Brom in Berührung liess; ich erhielt dasselbe, wie bereits bemerkt, direct durch Hinzufügen von Brom zu der crotonylenhaltigen Flüssigkeit; dabei musste ich sogar längere Einwirkung von Brom vermeiden, weil sich sonst jedenfalls Bromsubstitutionsproducte in noch erheblicherer Menge gebildet hätten. C a v e n t o u, der das Tetrabromid leider in so geringer Menge erhielt, dass sie nur zu einer Brombestimmung hinreichte, giebt an, dass sich

*) Bull. soc. chim. 5, 167; Ann. Chem. Pharm. 1837, 847.

dasselbe, wenn man es an der Luft offen liegen lasse, in sehr kurzer Zeit (innerhalb 8 Tagen) vollständig verflüchtige. Ich fand diese Angabe selbst für eine sehr geringe Menge in dem Grade nicht bestätigt; dagegen machte ich die Bemerkung, daß dasselbe sich fortwährend zersetzt*). Nach wenigen Tagen schon hatte sich die weiße Farbe der Krystalle in eine gelbliche umgewandelt, trotzdem dieselben bei Lichtabschluss über Schwefelsäure aufbewahrt wurden; vergleichende Wägungen ergaben eine ständige Gewichtsabnahme und zwar rührte diese nicht von einem Verluste an Alkohol oder Feuchtigkeit her; es fand vielmehr eine langsame Zersetzung unter Entweichen von Bromwasserstoff statt, wovon ich mich schon durch das Rothwerden eines in der Glocke aufgehängten Lackmuspapiers überzeugte, insbesondere aber durch mehrere Analysen, von denen die beiden ersten drei Tage nach der oben angegebenen ausgeführt wurden.

I. 0,2188 Grm. lieferten 0,0387 H_2O , entsprechend 0,00430 H, und 0,1134 CO_2 , entsprechend 0,03093 C.

II. 0,2472 Grm. lieferten 0,0429 H_2O , entsprechend 0,00477 H, und 0,1298 CO_2 , entsprechend 0,03540 C.

Zwei Tage später wurde die folgende Analyse ausgeführt:

III. 0,2758 Grm. lieferten 0,0563 H_2O , entsprechend 0,00625 H, und 0,1461 CO_2 , entsprechend 0,03984 C.

Nach Verlauf von weiteren 4 Tagen gab eine vierte Analyse folgende Resultate:

IV. 0,1170 Grm. lieferten 0,0243 H_2O , entsprechend 0,0027 H, und 0,0680 CO_2 , entsprechend 0,01855 C.

In Procenten ausgedrückt entsprechen den Ergebnissen dieser Analysen, wenn man das Brom aus dem Verluste berechnet, folgende Zahlen:

	I.	II.	III.	IV.
C	14,14	14,32	14,44	15,85
H	1,97	1,93	2,27	2,32
Br	83,89	83,75	83,29	81,83

Die Vergleichung der Zunahme des Kohlenstoffgehalts

*) Sehr wahrscheinlich ist die Constitution des von C a v e n t o u aus Gährungsamylalkohol erhaltenen Crotonylens eine andere, als die, welche dem im Benzolverlauf enthaltenen zukommt.

und der gleichzeitigen Abnahme des Bromgehalts in diesen Analysen giebt wohl die beste Stütze für die obige Behauptung. Der Wasserstoffgehalt zeigt zwar auch eine ständige Zunahme, da aber die Fehlerquellen bei dessen Bestimmung einerseits durch die geringe Menge desselben, andererseits durch eine lange Schicht Kupfer, die zur Zurückhaltung des hohen Bromgehalts nothwendigerweise vorgelegt werden mußte, bedeutend vergrößert wurden, so verdienen dessen Unterschiede nur geringere Beachtung.

Leider hatte ich das Crotonylen, resp. dessen Bromür, nur in so geringer Menge aus vielen Pfunden des Benzolvorlaufs erhalten, daß ich den Versuch, das Bromür wieder in den Kohlenwasserstoff zurückzuführen, nur in unvollkommener Weise ausführen konnte. Als ich zu diesem Zwecke den Rest des Bromürs mit Zink und Alkohol am Rückflusskühler erwärmte, trat ein eigenthümlicher, stechender, dem Allylen äußerst ähnlicher Geruch auf.

Untersuchung der Fractionen von den Siedepunkten 50° bis 70°.

Es erübrigte nunmehr noch, die zwischen 50° und 70° siedenden Theile des Vorlaufs zu untersuchen; daß dieselben nicht einzig aus einem Gemenge von Schwefelkohlenstoff und Benzol bestehen konnten, ergab sich unmittelbar aus der oben angeführten Tabelle der spec. Gewichte der verschiedenen Fractionen, vielmehr mußte in denselben, da die Fractionen 60° bis 65° und 65° bis 70° specifisch leichter waren als die nächst niedrigeren und höheren, wenigstens ein weiterer Kohlenwasserstoff enthalten sein.

Zur Isolirung desselben liefs ich auch auf diesen Theil des Vorlaufs Brom einwirken und zwar genau in der bereits oben beschriebenen Weise. Das Brom wirkte auf die Flüssigkeit in weit weniger energischem Grade ein als auf die flüchtigeren Fractionen; die Reaction war nur von einem leisen

Zischen begleitet, die Flüssigkeit erwärmte sich nur mäßig und nahm weit weniger Brom auf als der oben beschriebene Theil des Vorlaufs. Hier zeigte auch das Brom mit dem Eintreten der Färbung keine weitere Einwirkung mehr. Trotzdem konnte auch hier, wie das Auftreten von Bromwasserstoff bewies, die Bildung von Bromsubstitutionsproducten nicht ganz vermieden werden.

Die bromirte Flüssigkeit war gelb gefärbt und sank in Wasser unter. Als dieselbe, nachdem sie wie das Amylenbromür gereinigt worden war, über der Lampe destillirt wurde, trat schon bei 100° starke Zersetzung und Entwicklung von Bromwasserstoff ein; das Thermometer stieg rasch auf 180° , bei welcher Temperatur unter massenhaftem Entweichen von Bromwasserstoffwolken ein dunkelgefärbtes Liquidum überdestillirte. Ich unterwarf daher auch dieses Product der Destillation mit Wasserdämpfen. Hierbei ging zuerst ein farbloses, stark lichtbrechendes, auf Wasser schwimmendes Gemenge von Schwefelkohlenstoff und Benzol über; diesem folgte das schwach gelblich gefärbte, in Wasser unter-sinkende Bromür, während im Kolben ein unbedeutender schwarzer Rückstand blieb. Als ich das Bromür abermals im Dampfstrom destillirte, erhielt ich ein dem Amylenbromür ähnlich riechendes, fast farbloses Liquidum, das aber schon nach kurzer Zeit sich wieder gelb färbte und sich über der Lampe unter theilweiser Zersetzung destilliren liefs; die Hauptmenge desselben ging zwischen 180° und 190° über. Es liefs sich nach diesen physikalischen Eigenschaften schon vermuthen, dafs das Product aus Hexylenbromür bestände und diese Vermuthung wurde auch durch die Analyse desselben vollständig bestätigt.

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung:

I. 0,2609 Grm. Substanz mit Kupferoxyd und vorgelegtem metallischem Kupfer verbrannt, lieferten 0,1108 H_2O , entsprechend 0,01231 H, und 0,2782 CO_2 , entsprechend 0,07587 C.

II. 0,3180 Grm. Substanz lieferten 0,1321 H_2O , entsprechend 0,01488 H, und 0,3401 CO_2 , entsprechend 0,09275 C.

Brombestimmung:

III. 0,2917 Grm. Substanz mit Kalk geglüht lieferten 0,4518 AgBr, entsprechend 0,19226 Br.

Der Procentgehalt beträgt demnach:

	Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{Br}_2$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	29,51	29,08	29,17	—
H	4,92	4,72	4,62	—
Br	65,57	—	—	65,91.

Die zu geringen Werthe von Kohlenstoff und Wasserstoff in diesen Analysen können nicht befremden, wenn man denselben den zu hohen an Brom entgegenhält; aus der Zusammengehörigkeit beider ergibt sich, daß auch bei der Darstellung des Hexylenbromürs Bromsubstitutionsproducte sich in geringer Menge gebildet haben. Damit steht auch die Differenz in der Bestimmung des spec. Gewichtes, das nach Hecht und Straufs 1,6058 bei 0° beträgt, wofür ich aber die Zahl 1,6497 bei der gleichen Temperatur fand, in Zusammenhang.

Hecht und Straufs sprechen in der bereits citirten Arbeit die Ansicht aus, daß das Hexylen, welches Williams unter den Destillationsproducten der Bogheadkohle aufgefunden hat, als normales zu betrachten sei. Nach dieser Ansicht, welche nach den dort angeführten Gründen wahrscheinlich richtig ist, dürfte auch das von mir aufgefundenene Hexylen normales sein, da die Bedingungen zu dessen Entstehung jedenfalls ganz ähnliche sind wie die zur Bildung des Hexylens aus Bogheadkohle.

Eine genauere quantitative Bestimmung der vorhandenen Mengen der beschriebenen Kohlenwasserstoffe war nicht gut ausführbar; ich kann in Bezug hierauf nur angeben, daß von den drei Verbindungen das Amylen weitaus in größter, das Crotonylen in

bedeutend geringerer Menge in dem Benzolvorlaufe vorhanden war; am spärlichsten ist der Gehalt an Hexylen.

In dem aus Bogheadkohle erhaltenen Benzol und dessen Vorlauf hat Schorlemmer *) früher Hexylen nachgewiesen; da ferner nach meinen Versuchen die Gegenwart von Crotonylen im Benzolvorlauf sehr wahrscheinlich ist, so scheinen sowohl in den flüssigen wie in den gasförmigen Destillationsproducten der Steinkohlen neben dem Benzol und seinen Homologen auch Glieder der Aethylen- und der Acetylenreihe vorzukommen.

Zur Auffindung des Tetrols hat die vorliegende Arbeit leider nicht geführt.

München, Erlenmeyer's Laboratorium, April 1874.

Untersuchung eines neuen Erdharzes;

von *Demselden*.

Das hier zu besprechende Harz wurde von Herrn Oberbergrath Gumbel, dem ich auch die nachfolgenden Notizen über dessen Vorkommen verdanke, im vergangenen Jahre aufgefunden und von Herrn Professor Erlenmeyer mir zur Untersuchung übergeben. Leider war die mir zu Gebote stehende Menge eine so geringe, dass sie nur zur Ausführung der nöthigsten Versuche hinreichte.

„Das Harz findet sich in nicht grosser Menge in einem Steinbruche bei Enzenau zwischen Tölz und Heilbrunn innerhalb der Voralpen. Das Vorkommen ist ein putzenförmiges in mergeligen Schichten des sogenannten Flysches, einer alpinen Facies der unteroligocänen Tertiärformation vom Alter der Gypsschichten des Mt. Martre, welche bekanntlich aufser

*) Ann. Chem. Pharm. 189, 244.

von zahlreichen Meeresalgen keine organischen Ueberreste in ihrer normalen Entwicklung in sich schliessen. Häufig zeigen sich die einzelnen Harzstückchen und Streifchen gegen aussen vollständig glatt abgerundet, so dass der einschliessende Mergel wie polirt erscheint. Diefs scheint auf eine organische Form hinzuweisen, welcher das Harz seinen Ursprung verdankt. Auch Schwefelkies, der in grösseren und geringeren Mengen mit diesem Harze vorkommt, zeigt dieselbe eigenthümliche Abgrenzung nach Aussen. Es ist vielleicht von Interesse zu bemerken, dass in der Nähe dieses Harzvorkommens die jodhaltige Quelle von Heilbrunn entspringt, in deren Brunnen-schacht die Entwicklung von Einfach-Kohlenwasserstoff schon mehrmals beobachtet wurde.“

Das Harz besitzt eine dunkelbraune Farbe, Harzglanz und muschligen Bruch und ist an den Kanten schwach durchscheinend; es lässt sich leicht zerreiben und liefert ein gelbgraues Pulver. Bei 300° noch fest, schmilzt es beim Erhitzen auf dem Platinblech und verbrennt unter Zurücklassung von viel Kohle; die dabei auftretenden Verbrennungsproducte besitzen einen angenehm aromatischen Geruch. Das Harz war von so fein zertheiltem Schwefelkies durchzogen, dass derselbe erst beim Schlänmen des Pulvers sichtbar wurde; eine Untersuchung desselben ergab, dass darin das Eisen durch kein anderes Metall vertreten war, so dass es gerechtfertigt erschien, die bei den nachfolgenden Analysen sich ergebende Aschenmenge nicht als Eisenoxyd in Rechnung zu bringen, sondern auf Schwefelkies umzurechnen.

- I. 0,2642 Grm. Harz hinterliessen 0,0255 Fe_2O_3 , entsprechend 0,0383 FeS_2 ; demnach lieferten 0,2260 Grm. aschenfreies Harz 0,2265 H_2O , entsprechend 0,02517 H, und 0,7185 CO_2 , entsprechend 0,1959 C.
- II. 0,2875 Grm. Harz hinterliessen 0,0280 Fe_2O_3 , entsprechend 0,0420 FeS_2 ; demnach lieferten 0,2455 Grm. aschenfreies Harz 0,2485 H_2O , entsprechend 0,02761 H, und 0,7873 CO_2 , entsprechend 0,21472 C.

III. 0,8647 Grm. Harz lieferten 0,0348 Fe_2O_3 , entsprechend 0,05145 FeS_2 ; demnach 0,8133 Grm. aschenfreies Harz 0,3120 H_2O , entsprechend 0,03467 H, und 1,0031 CO_2 , entsprechend 0,27357 C.

Der Procentgehalt beträgt demnach:

	I.	II.	III.
C	74,15	74,68	75,01
H	9,53	9,60	9,51
O	1,91	1,11	1,37
FeS_2	14,41	14,61	14,11

Nach Abzug der Asche beträgt der Gehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff:

	I.	II.	III.
C	86,68	87,46	87,32
H	11,14	11,25	11,07
O	2,18	1,29	1,81

Beim Behandeln von 10 Grm. des feingepulverten Harzes mit Aether wurde ein Theil desselben gelöst; die ätherische Lösung besaß eine gelbbraune Farbe mit grüner Fluorescenz und hinterließ nach dem Abdestilliren und Verdunsten des Aethers 2,8 Grm. einer braunen harzigen Masse, die aber beim Trocknen bei 100° bald spröde wurde und sich alsdann zu einem hellgelben Pulver zerreiben ließ. Durch wiederholtes Behandeln mit heißem Alkohol konnte aus der in Aether löslichen Portion eine gewisse Menge ausgezogen werden; die alkoholische Lösung, aus welcher sich schon beim Erkalten ein Theil des aufgelösten Harzes in Form eines weissen Ueberzuges wieder an der Wand des Gefäßes absetzte, hatte dieselbe Farbe wie der ätherische Auszug und hinterließ nach dem Abdestilliren des Alkohols einen braunen zähen Rückstand, der erst nach längerem Aufbewahren über Schwefelsäure fest und spröde wurde; die aus 10 Grm. erhaltene Menge desselben betrug 0,9 Grm.

Schneller gelang die Trennung der durch ihre Löslichkeit verschiedenen drei Bestandtheile des Harzes, als ich dasselbe (ebenfalls 10 Grm.) zuerst mit heißem Alkohol behandelte

und als hiervon nichts mehr aufgenommen wurde den Rückstand mit Aether auszog. Ich erhielt auf diese Weise fast dieselben Mengen der drei verschiedenen Verbindungen, wie oben.

Der in Aether lösliche, in Alkohol unlösliche Theil, betrug somit etwa 19 pC., der in Aether und heissem Alkohol lösliche Theil etwa 9 pC. und der in beiden unlösliche Theil 72 pC. der Gesamtmenge. Die beiden löslichen Verbindungen wurden auch von Schwefelkohlenstoff, Benzol und Chloroform aufgenommen; aus dem in Aether und in heissem Alkohol unlöslichen Theile konnte auch durch diese Lösungsmittel nichts mehr ausgezogen werden.

Die Analyse des letzteren lieferte, nachdem er durch Schlämmen vom Schwefelkies möglichst befreit worden war, folgende Zahlen.

NI. I. 0,4614 Grm. hinterliessen 0,0526 Fe_2O_3 , entsprechend 0,0789 FeS_2 ; demnach lieferten 0,3825 Grm. aschenfreies Harz 0,3863 H_2O , entsprechend 0,04292 H, und 1,2371 CO_2 , entsprechend 0,3874 C.

II. 0,3983 Grm. hinterliessen 0,0453 Fe_2O_3 , entsprechend 0,0680 FeS_2 ; demnach lieferten 0,3303 Grm. aschenfreies Harz 0,3346 H_2O , entsprechend 0,03718 H, und 1,0713 CO_2 , entsprechend 0,29217 C.

In Procenten ausgedrückt betragen demnach die einzelnen Bestandtheile:

	I.	II.
C	73,12	73,35
H	9,80	9,34
FeS_2	17,10	17,07
	<u>99,52</u>	<u>99,76</u>

Nach Abzug des Gehalts an Schwefelkies:

	I.	II.
C	88,21	88,46
H	11,22	11,25
	<u>99,43</u>	<u>99,76</u>

Es scheint nach den Ergebnissen dieser Analysen dieser Theil des Harzes aus einem Kohlenwasserstoff zu bestehen,

dem vielleicht die Formel $C_{40}H_{62}$ entspricht. Dieselbe verlangt:

C_{40}	480	88,56
H_{62}	62	11,44
	542	100,00

Derselbe könnte aus einem Terpen $C_{40}H_{64}$ durch Austritt von 2 H entstanden sein. Hinsichtlich des Schmelzpunktes verhielt sich diese Verbindung wie das ursprüngliche Harz.

Der in Aether lösliche, in Alkohol unlösliche Theil des Harzes schmolz bei 192° . Die Analysen desselben gaben folgende Resultate:

I. 0,0795 Grm. lieferten 0,0825 H_2O , entsprechend 0,00917 H, und 0,2415 CO_2 , entsprechend 0,08586 C.

II. 0,1227 Grm. lieferten 0,1246 H_2O , entsprechend 0,01384 H, und 0,3761 CO_2 , entsprechend 0,10257 C.

III. 0,1130 Grm. lieferten 0,1136 H_2O , entsprechend 0,01262 H, und 0,3488 CO_2 , entsprechend 0,09458 C.

Der Procentgehalt beträgt demnach:

	I.	II.	III.
C	82,84	83,59	83,70
H	11,58	11,28	11,17
O	5,68	5,13	5,20

Diese Zahlen stimmen gut mit der Formel $C_{40}H_{62}O_2$, welche man sich aus obigem Kohlenwasserstoff durch Eintritt von 2 OH an Stelle von 2 H entstanden denken kann. Die Formel $C_{40}H_{62}O_2$ verlangt:

C_{40}	480	83,62
H_{62}	62	10,80
O_2	32	5,58
	574	100,00

Der in heissem Alkohol und in Aether lösliche Theil wurde schon bei 70° weich, bei weiterem Erwärmen zähflüssig, wobei zugleich die Farbe dunkler wurde. Die Analysen desselben ergaben:

I. 0,2352 Grm. lieferten 0,2218 H_2O , entsprechend 0,02464 H, und 0,7016 CO_2 , entsprechend 0,19134 C.

II. 0,2664 Grm. lieferten 0,2546 H_2O , entsprechend 0,02830 H, und 0,7966 CO_2 , entsprechend 0,21728 C.

Der Procentgehalt beträgt demnach:

	I.	II.
C	81,35	81,55
H	10,48	10,62
O	8,17	7,88.

Diese Zahlen stimmen gut mit der Formel $C_{40}H_{60}O_8$; man kann sich diese Verbindung aus der vorhergehenden etwa so entstanden denken, dass 2 H durch 1 O ersetzt worden sind. Die Formel $C_{40}H_{60}O_8$ verlangt:

C_{40}	480	81,63
H_{60}	60	10,20
O_{10}	160	8,16
	588	100,00.

Die drei Bestandtheile des Harzes verhalten sich gegen Reagentien sehr ähnlich. Beim Behandeln mit schmelzendem Kali wird nur der in Aether und heissem Alkohol lösliche Theil angegriffen; die beiden andern schwimmen als zähe braune Masse auf dem Kali und zersetzen sich unter Abgabe aromatisch riechender Dämpfe. Concentrirte Schwefelsäure löst die drei Körper beim Erwärmen zu braungefärbten Flüssigkeiten. Ein Oxydationsgemisch von chromsaurem Kali und Schwefelsäure wirkt auf keinen derselben merklich ein; concentrirte Salpetersäure greift dieselben in der Kälte sehr wenig an, beim Erwärmen im Wasserbade werden sie in rothe klare Flüssigkeiten übergeführt, beim Erkalten derselben fällt ein Theil, auf Zusatz von Wasser fast die Gesamtmenge der entstandenen Verbindungen aus; dieselben sind amorphe gelbe Massen, die Stickstoff enthalten, also wahrscheinlich hauptsächlich aus Nitroverbindungen bestehen. Ihre Menge war zu gering, um sie näher untersuchen zu können.

Das hier besprochene Harz stimmt hinsichtlich seiner Zusammensetzung und seinen Eigenschaften mit keinem der bisher untersuchten überein. Am ähnlichsten verhält es sich dem von Johnston analysirten Harze von Settling

Stones *) in Northumberland. Johnston fand für die Zusammensetzung desselben nach Abzug von 3,25 pC. Asche folgende Zahlen :

C	85,29
H	11,03
O	3,68
	<hr/> 100,00

Er berechnete daraus die Formel $C_{40}H_{60}O_2$, spricht aber gleichzeitig die Ansicht aus, daß das Harz vielleicht sauerstofffrei sei und einen Kohlenwasserstoff C_4H_6 enthalte. Da aber dasselbe nach Johnston's Angabe schwer löslich in Alkohol und Aether war, so scheint es jedenfalls auch ein Gemenge verschiedener Verbindungen gewesen zu sein.

München, Erlenmeyer's Laboratorium, April 1874.

Ueber Cymole;

von F. Fittica.

(Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Bonn.)

(Eingelaufen den 29. März 1874.)

1. Die Cymole aus Campher, Ptychotisöl und Thymol sind unter sich identisch.

Seit der Entdeckung des Camphercymols durch Delalande im Jahre 1841 haben Gerhardt, Fittig und Ferber, Fittig, Köbrich und Jilke und neuerdings Kekulé, Landolph, Kachler und Andere sich vielfach mit diesem Körper beschäftigt, Gerhardt und Cahours fanden 1841

*) Ed. N. Journal of sc. 4, 122; Journal für prakt. Chemie 17, 108.

ein Cymol im Römischkümmelöl neben Cuminaldehyd, mit welchem ersteren später Kraut, Fittig u. Ferber und Meusel arbeiteten. Haines entdeckte das nachher von Hugo Müller und neuestens von Landolph *) genauer charakterisirte Ptychotiscymol. Lallemand hat ein Cymol aus Thymianöl beschrieben. Endlich sind in neuester Zeit Methylpropylbenzole aus Terpentinöl und Citronenöl erhalten worden.

Gerhardt erklärte das von De la Rande dargestellte Cymol mit dem seinigen für identisch. Fittig, Köbrich und Jilke **) unterwarfen beide Kohlenwasserstoffe einer eingehenderen Prüfung. Dabei fand man die Sulfosäuren und deren Baryumsalze ziemlich übereinstimmend und es wurden gleiche Trinitrosubstitutionsproducte erhalten. Fittig u. s. w. hielten das Camphercymol ihren Untersuchungen zufolge mit dem Römischkümmelölcymol für wahrscheinlich identisch, doch wurde absolute Identität nicht nachgewiesen.

Im Jahre 1870 ***) erhielt Carstanjen aus dem Thymol ein Cymol, welches er Thymocymol nannte und das bei der Oxydation mit Chromsäure Terephthalssäure gab. Denselben Kohlenwasserstoff habe ich später in Leipzig mittelst Schwefelphosphor und Thymol in reichlicherer Menge, als anfangs Carstanjen, erhalten. Die damit ausgeführten Untersuchungen bildeten unter Anderem Gegenstand meiner Doctor-dissertation †). In derselben glaubte ich auf Grund meiner Beobachtungen annehmen zu dürfen, daß das Thymocymol von dem Camphercymol verschieden sei; die im Bonner Laboratorium fortgesetzten Untersuchungen haben indessen jetzt völlige Identität der beiden Kohlenwasserstoffe ergeben.

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **6**, 936.

) Diese Annalen **145, 129.

***) Journal für prakt Chemie **3**, 50.

†) Leipzig, 24. März 1873.

In der gleichen Zeit mit meinen Untersuchungen in Leipzig wurden im hiesigen Institute von Landolph Arbeiten über das Ptychotiscymol und dessen Nitroderivate ausgeführt. Dieselben sind von Kekulé im März 1873 der rheinischen naturforschenden Gesellschaft und später von Zincke *) der deutschen chemischen Gesellschaft mitgetheilt.

Die folgenden Untersuchungen, welche bereits als vorläufige Notiz in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft erwähnt wurden **), sind hauptsächlich angestellt, um die Identität des Ptychotiscymols wie des Thymocymols mit dem Camphercymol endgültig nachzuweisen. Es erschien diess um so mehr von Interesse, als Landolph bei den Nitroderivaten des Ptychotiscymols eine Uebereinstimmung mit denen des Camphercymols nicht hatte constatiren können. — Jetzt hat sich mit völliger Gewissheit ergeben, dass die Unterschiede, die bisher zwischen den in Rede stehenden Cymolen aufgezeigt wurden, allein auf Beimengungen von Kohlenwasserstoffen mit höherem Wasserstoffgehalt beruhten. Letztere aus den betreffenden Körpern zu entfernen war daher meine nächste Aufgabe. Neuestens haben Beilstein ***) Kupffer und Jerofejew durch genauere Vergleichung der Sulfosäuren und deren Salze die Identität des Camphercymols mit dem Römischkümmelölcymol endgültig festgestellt. Ich beginne mit der Beschreibung der Reindarstellung der drei Kohlenwasserstoffe.

1. *Darstellung des Thymocymols.* 4 Theile Thymol und 1 Theil Fünffach-Schwefelphosphor (letzterer besonders fein ge-

*) Berichte der deutsch. chem. Ges. 6, 936.

**) Berichte der deutsch. chem. Ges. 6, 938.

***) Diese Annalen 180, 282 u. 297.

pulvert) werden gemischt und im Sandbade am aufsteigenden Kühler bis zum Schmelzen des Thymols erwärmt. Es beginnt eine ruhige Schwefelwasserstoffentbindung, die meistens einen Tag hindurch dauert. Das vom Bodensatze abgegossene Product der Einwirkung wird bis zum Aufblähen des Retorteninhalts abdestillirt. Durch Fractioniren trennt man das rohe Cymol von dem gleichzeitig entstandenen Thiocymol (Siedepunkt 230° , siehe unten) und reinigt ersteres durch Schütteln mit Natronlauge (1 : 2) und wiederholte Destillation über Natrium. So gereinigt ist es wasserhell, schwach aromatisch nach Thymol riechend und zeigt den Siedepunkt bei 175° (Quecksilberfaden ganz in Dampf). Es löst sich ohne Entwicklung von schwefliger Säure in reiner starker Schwefelsäure, welches ein gutes Characteristicum für die Reinheit ist und welche Probe daher als solche bei allen drei Cymolen Anwendung fand.

2. *Darstellung des Ptychotiscymols.* Das käufliche, aus den Samen der indischen Umbellifere *Ptychotis ajowan* gepresste Oel wird der Destillation unterworfen und die zwischen 170° und 210° übergehenden Bestandtheile einige Zeit am Rückfluskühler mit metallischem Natrium erwärmt, sodann rectificirt. Der größte Theil des Kolbeninhalts destillirt zwischen 175° und 180° . Die vereinigten Mengen läßt man nun am aufwärts gerichteten Kühler mit einem Gemische von doppelt-chromsaurem Kali, Schwefelsäure und Wasser (20 : 15 : 200) einige Zeit hindurch sieden und rectificirt das abgehobene Oel so lange (5 bis 6 mal), bis es sich gegen starke Schwefelsäure probehaltig verhält. Weit einfacher und besser erzielt man die Reinigung dadurch, daß man die zwischen 175° und 180° siedenden Destillate mit einer sehr dünnen Auflösung von übermangansaurem Kali in Wasser (1 : 1000) nur bei gewöhnlicher Temperatur schüttelt, einige Zeit in Berührung läßt und dann abgehoben und getrocknet über Natrium rectificirt.

Gewöhnlich ist das so behandelte Cymol schon nach der ersten Rectification probehaltig; es zeigt dann den Siedepunkt bei 175° bis 176° (Quecksilberfaden des Thermometers ganz in Dampf).

3. *Darstellung des Camphercymols.* In der vorläufigen Mittheilung über diese Arbeit *) habe ich angegeben, daß Kekulé (nach einem modificirten Verfahren durch Einwirkung von wasserfreier Phosphorsäure auf Campher ein probehaltiges Cymol erhalten hatte. Später theilten Beilstein und Kupffer **) mit, daß durch Schütteln des rohen Camphercymols mit etwas Schwefelsäure und späteres Fractioniren eine Reindarstellung desselben zu erzielen sei. Da ich mich der Kekulé'schen Darstellungsweise zur Beschaffung von reinem Cymol mit Vorthail bedient habe, so werde ich dieselbe hier beschreiben.

Man mischt gepulverten Campher und Phosphorsäureanhydrid möglichst gut und in solchen Verhältnissen, daß theoretisch die Bildung von Metaphosphorsäure neben Cymol gesichert ist. Das Gemisch wird im Sandbade am Rückflusskühler gelinde erwärmt. Sehr bald beginnt eine schwache Reaction, die sich durch Bräunung des Kolbeninhalts vom Boden aus kundgiebt und ziemlich rasch verbreitet. Man löscht dann die Flamme aus und erwartet das Ende der Reaction. Von der fest auf dem Kolbenboden aufsitzenden Metaphosphorsäure entfernt man das rohe Cymol durch Abgießen, kocht das letztere zweimal über wenig Phosphorsäureanhydrid am Rückflusskühler und destillirt 2 bis 3mal über blankes Natrium. Man erhält so durchschnittlich 60 bis 80 pC. Ausbeute und zwar an probehaltigem Cymol. Arbeitet man mit

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 6, 938.

**) Daselbst 6, 1181.

Campher und Schwefelphosphor nach der Pott'schen Methode, so beträgt nach meinen Erfahrungen die Ausbeute selten mehr als 25 bis 30 pC.

Das reine Camphercymol zeigt, wenn der Quecksilberfaden des Thermometers ganz in Dampf ist, den Siedepunkt bei 175° , eine Zahl, die auch Beilstein und Knapf fanden.

4. *Oxydationsproducte der Cymole.* Von den Oxydationsproducten der drei in Rede stehenden Cymole mittelst verdünnter Salpetersäure und Chromsäure sind die des Camphercymols längst bekannt. Es sind Paratoluylsäure und Terephtalsäure. Landolph *) zeigte, daß das Ptychotisöl bei gleichem Oxydationsverfahren die nämlichen Producte liefere. Ich selbst **) konnte das Thymocymol unter den gleichen Bedingungen zu Paratoluylsäure und Terephtalsäure oxydiren.

Mittelst rother rauchender Salpetersäure geben alle drei Kohlenwasserstoffe neben Oxalsäure hauptsächlich Mononitrotoluylsäure ($C_6H_5CH_3, NO_2COOH$).

Beilstein und Kreusler ***) beschrieben eine sog. Paranitrotoluylsäure vom Schmelzpunkt 211° neben der gewöhnlichen, bei 190° schmelzenden; die erstere entstand durch Oxydation des nitrirten Xylols, die andere aus Xylol durch Salpetersäure. Ahrens †) stellte aus dem Xylol des Steinkohlentheers drei Mononitrotoluylsäuren dar: die gewöhnliche (Schmelzpunkt 190°); eine zweite aus derben monoklinen Prismen bestehende (Schmelzpunkt 220°), und eine dritte, haarfeine Nadeln vom Schmelzpunkte 217° bis 218° . Die bei 190° schmelzende Säure kann wohl unzweifelhaft als der Para-

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **6**, 937.

**) Dissertation, 24. März 1873.

***) Diese Annalen **144**, 168.

†) Zeitschrift für Chemie 1869, 102.

reihe angehörig betrachtet werden, wie es die sogleich zu beschreibende Entstehung derselben aus den Cymolen beweist, und die sogenannte Beilstein'sche Paranitrotoluylsäure war vielleicht Metanitrotoluylsäure. Landolph *) hat aus den Nebenproducten von der Bereitung des Binitrocymols aus Ptychotisöl eine Mononitrotoluylsäure dargestellt. Dieselbe schmolz bei $184,5^{\circ}$. Da nun eine von mir aus Thymocymol gewonnene Mononitrotoluylsäure bei 189° bis 190° flüssig geworden war, so oxydirte ich alle drei Cymole der Reihe nach, und zwar durch Eintropfenlassen derselben in gelinde siedende rothe Salpetersäure von 1,5 spec. Gewicht, um die Frage über die Identität der Säuren endgültig zu entscheiden. Das Resultat ergab:

a) Mononitrotoluylsäure aus Camphercymol. Gelbliche, in kaltem Wasser schwer, in Alkohol und heissem Wasser leicht lösliche Nadeln, aus letzterem schön büschelförmig vereinigt krystallisirend. Schmelzpunkt 189° .

0,1475 Grm. Substanz gaben 0,061 H_2O (CO_2 ging verloren) = 4,04 pC. H.

b) Mononitrotoluylsäure aus Ptychotiscymol. Aussehen und Verhalten gegen Wasser und Alkohol wie a). Schmelzpunkt 189° .

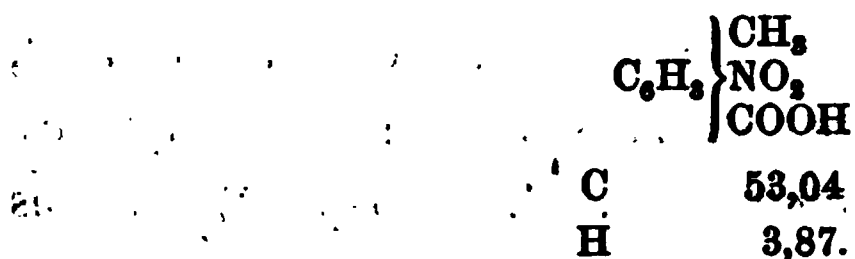
0,1894 Grm. Substanz gaben 0,3674 CO_2 und 0,0692 H_2O = 52,9 pC. C und 4,06 pC. H.

c) Mononitrotoluylsäure aus Thymocymol. Aussehen etwas heller wie a), Verhalten gegen Alkohol und Wasser ebenso wie a). Schmelzpunkt 189° bis 190° .

0,0986 Grm. Substanz gaben 0,1918 CO_2 und 0,0358 H_2O = 52,95 pC. C und 4,04 pC. H.

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **9**, 936.

Die Theorie verlangt nach der Formel



Die erhaltenen Producte sind also identisch und die von Landolph beschriebene Säure war also offenbar mit Toluylsäure noch etwas verunreinigt.

Obige Untersuchungen erledigen völlig die Frage über die relative Stellung der Seitenketten in den in Rede stehenden Cymolen. Diese sind hiernach Methylpropylbenzole, in welchen das Propyl und das Methyl zu einander Parastellung einnehmen. Um zu entscheiden, ob in allen drei Körpern dasselbe Propyl fungire, wurde eine Vergleichung der das Propyl noch enthaltenden Abkömmlinge der Cymole vorgenommen. Die Beschreibung derselben bildet den nächsten Theil dieser Arbeit.

5(a) Monobromderivate.

Riche und Bérard *) wollen ein krystallinisches Bibromcymol erhalten haben. Sieveking beschreibt ein flüssiges, ohne Zersetzung nicht destillirbares Product von derselben Zusammensetzung. Fittig und Ferber **), sowie Fittig, Köbrich und Jilke ***), erhielten eine pflasterähnliche Masse von der angenäherten Zusammensetzung $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Br}_4$. Eine ähnlich aussehende Substanz bekam ich †) in Leipzig, von der Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{Br}_2$. Außerdem wurde von

*) Diese Annalen **103**, 260.

**) Zeitschrift für Chemie 1865, 289.

***) Diese Annalen **145**, 129.

†) Doctordissertation.

mir *) ein durch Eintröpfeln von 2 Moleculen Brom in ein Molecul abgekühltes Cymol erhaltenes, bei der Destillation sich unter Bromwasserstoffentwicklung zersetzendes Monobromcymol dargestellt. (In die auf diese Weise bereiteten Bromderivate des Cymols scheint das Brom den Wasserstoff nicht des Benzolkerns, sondern den der Seitenkette zu vertreten.) Zincke und Landölpf **) haben nun dadurch, daß sie in dem zu behandelnden Cymol etwas Jod auflösten und diesem Gemisch tropfenweise und unter guter Abkühlung Brom zusetzten, ein constant bei 228° bis 229° siedendes Monobromderivat des Camphercymols erhalten; ein Präparat, in welchem das Brom ziemlich fest gebunden war, da dasselbe durch Natrium nicht entfernt werden konnte.

Zur Vergleichung der drei Cymole hinsichtlich ihrer Bromderivate habe ich aus Ptychotisölcymol und Thymocymol unter Beihülfe von Jod je einen Monobromabkömmling dargestellt. Es hat dies dann keine Schwierigkeit, wenn man die Kohlenwasserstoffe von probehaltiger Reinheit (siehe oben) anwendet und bei der Einwirkung für gute Abkühlung Sorge trägt. Die gebromte Masse wird mit Wasser und später mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron erwärmt, wiederholt so lange, bis das überschüssige Brom völlig entfernt ist. Man destillirt das so gereinigte, von der wässerigen Lösung abgehobene Oel einmal im Wasserdampf, dann nach dem Trocknen mehrmals für sich bis zum Siedepunkte von 228° bis 229°. Es ist dann wasserhell, von schwachem Geruch und sinkt in Wasser unter.

Die ausgeführten Brombestimmungen ergaben:

a) Monobromcymol aus Ptychotisölcymol:

0,1112 Grm. Substanz lieferten 0,0978 AgBr = 37,4-pC. Br.

*) Doctordissertation.

**) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 5, 267.

b) Monobromcymol aus Thymocymol:

0,3102 Grm. Substanz gaben 0,2719 AgBr = 37,3 pC. Br.

Berechnung für $C_{10}H_{19}Br$ 37,56 pC. Br.

5(b) *Oxydation der Monobromcymole.*

Durch Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure am aufsteigenden Kühler haben Zincke und Landolph *) aus dem Camphercymol eine bei 203° bis 204° schmelzende Monobromtoluylsäure erhalten. Dieselbe bildete weisse kleine Nadeln, welche ziemlich in heissem Wasser, leicht in Alkohol löslich waren und mit Wasserdämpfen destillirt werden konnten. Zur weiteren Feststellung der Identität der Monobromcymole aus Ptychotisöl und Thymol mit dem Monobromcamphercymol schien es wünschenswerth, die ersteren gleichfalls zu Bromtoluylsäuren zu oxydiren und den Schmelzpunkt dieser mit demjenigen der von Zincke und Landolph erhaltenen Säure zu vergleichen. Es wurden deshalb je etwa 10 Grm. der Cymole mit Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. so lange am Rückflusskühler gekocht, bis fast alles Oel verschwunden war. Durch die nicht gänzlich zu Ende geführte Oxydation gelingt es, die Bromtoluylsäure fast frei von Toluylsäure zu bekommen, von welcher letzteren sie den oben angegebenen Eigenschaften zufolge schwierig zu trennen ist. Durch zweimaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser erhält man die Bromtoluylsäuren rein.

I. Monobromtoluylsäure aus Ptychotis. Weisse Nadeln, ziemlich in heissem Wasser, leicht in Alkohol löslich; Schmelzpunkt 204° bis 205° .

II. Monobromtoluylsäure aus Thymol. Aussehen und Verhalten gegen Wasser und Alkohol wie I; Schmelzpunkt 204° .

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 5, 267.

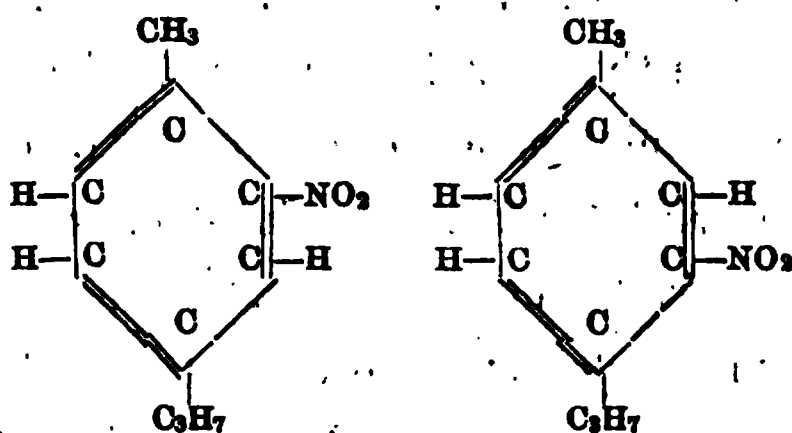
Brombestimmung:

0,1624 Grm. Substanz gaben 0,14 AgBr = 86,7 pC. Br. (Berechnet: 87,21 pC.)

Somit erhellt, dass auch die Monobromderivate aus den drei Cymolen unter sich identisch waren.

6 (a) *Mononitroderivate.*

Der Kekulé'schen Theorie zufolge sind für Biderivate des Benzols so viel isomere Mononitroderivate möglich, als durch die Stellung der schon eingetretenen Gruppen zu einander bedingt ist. Aus einem Methylpropylbenzol mit Methyl und Propyl in Parastellung wäre demnach die Möglichkeit der Entstehung zweier verschiedener Monoderivate gegeben:



Je nachdem die eintretende Nitrogruppe neben dem Methyl oder neben dem Propyl Platz nähme, würde das eine oder das andere Mononitrocymol gebildet werden.

Ein festes Mononitrocymol mit dem Schmelzpunkte 118° bis 120 hat Meusel *), aus dem Cymol des Römischkümmelöls dargestellt. Landolph *) beschrieb kürzlich zwei isomere Mononitrocymole: ein flüssiges (α) und ein festes (β); letzteres mit dem Schmelzpunkte 124,5°. Diese Körper wurden von L. aus Camphercymol bereitet. Dass er sie aus Ptycho-

*) Doctordissertation, Göttingen 1867.

**) Berichte der deutsch. chem. Ges. 3, 986.

tiscymol nicht erhielt, ist erklärlich sowohl dadurch, daß er dieses unter anderen Bedingungen als das erste nitrierte, als auch durch den Umstand, daß ihm ein Ptychotiscymol von völliger Reinheit nicht zu Gebote stand. Enthält dasselbe Terpene, so bewirken diese in der nitrirenden Säure die Entstehung zu großer Mengen Untersalpetersäure, wodurch Bi- und Trinitrosubstitutionsproducte erzeugt werden. Auch ist die Bildung jener isomeren Nitrokörper (besonders des festen) an geeignete Concentration und Temperatur der Salpetersäure geknüpft, so daß es einige Schwierigkeiten macht, sie zu erhalten. Folgende Darstellungsmethode hat sich aus vielen Versuchen als die zweckmäßigste für die Bereitung des festen Mononitroproducts neben dem flüssigen ergeben.

Salpetersäure von 1,4 spec. Gewicht, durch Untersalpetersäure orange gefärbt, wird auf 50° erwärmt; man läßt dann einige Tropfen Cymol zufließen. Sobald die nicht heftige Reaction beginnt, kühlt man das Gefäß so lange, bis sie zu Ende ist. Jetzt wird tropfenweise Substanz zugefügt, in Absätzen und unter stetigem Abkühlen. Später giebt es auch bei vorsichtigem Verfahren (besonders im Sommer) nicht selten eine heftige Reaction: die Masse wird dunkler und fängt an zu schäumen. Dies ist der Zeitpunkt, bei welchem man den Inhalt des Gefäßes rasch in kaltes Wasser zu gießen hat.

Landolph nitrierte ähnlich, nur mit dem Unterschiede, daß er die Säure möglichst farblos nahm. Auf diese Weise erhält man hauptsächlich flüssiges Mononitrocymol. In jedem Falle ist es zweckmäßig, nicht mehr als 20 Grm. Cymol zugleich in Arbeit zu nehmen; zu ihrer Nitrierung werden zweckmäßig 150 bis 200 Grm. Salpetersäure verbraucht.

Für die vergleichenden Untersuchungen bereitete ich die isomeren Nitrocymole aus Ptychotiscymol und Thymocymol genau nach dem Landolph'schen, für das Camphercymol zweckmäßig befundenen Verfahren. Nach der Einwirkung

der Säure und dem Eingießen in Wasser trennt man die oben schwimmende dickflüssige braune Masse von der sauren Flüssigkeit, wäscht die Nitrosäuren mittelst einer warmen wässrigen Lösung von kohlensaurem Natron aus und unterwirft das gewonnene Oel der Destillation in Wasserdampf. Mit den Dämpfen verdichtet sich in der Vorlage das flüssige Nitrocymol, das schon an dem ihm eigenthümlichen, an Bittermandelöl erinnernden penetranten Geruch leicht zu erkennen ist. Vom Wasser abgehoben, über Chlorcalcium getrocknet und im Vacuum rectificirt, gab es folgende analytische Zahlen:

a) Mononitrocymol aus Ptychotiscymol.

Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung:

0,2852 Grm. Substanz gaben 0,5902 CO₂ und 0,1692 H₂O = 68,38 pC. C und 7,9 pC. H.

Stickstoffbestimmung:

0,1822 Grm. Substanz gaben 11,4 CC. N (T = 23°, Ba = 764 MM; W = 20,9 MM.) = 7,05 pC. N.

b) Mononitrocymol aus Thymocymol.

Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung:

0,2276 Grm. Substanz gaben 0,567 CO₂ und 0,1586 H₂O = 67,92 pC. C und 7,73 pC. H.

Berechnung für C₁₀H₁₃NO₂:

C 67,04 pC.

H 7,26 pC.

Die analysirten Substanzen waren hiernach noch etwas mit Cymol verunreinigt. Beide besaßen übrigens den gleichen Geruch, sanken in Wasser unter und hatten die Eigenschaft, für sich nicht ohne Zersetzung destillirbar zu sein.

Zur Darstellung des festen Mononitrocymols gießt man von dem bei der Bereitung der flüssigen Modification in der Retorte verbleibenden terpentinartigen Rückstand das Wasser ab, erwärmt den letzteren mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron, um die kleinsten Spuren noch anhaltender Nitrosäure zu entfernen, wäscht ihn gut mit Wasser ab, löst ihn hierauf in starkem Alkohol durch Erwärmen,

filtrirt und läßt erkalten. Nun scheidet sich gewöhnlich sehr rasch die gewünschte Substanz in schlecht ausgeprägten Krystallen ab. Sobald es geschehen, wird der oben stehende Alkohol entfernt, damit jene nicht mit den sich später aus letzterem abscheidenden schmierigen Nitroproducten verunreinigt werden. Diese den Krystallen sonst hartnäckig anhaftenden Verunreinigungen später zu entfernen ist eine lästige, zeitraubende Arbeit. Der erwähnte einfache Handgriff schützt vor einer solchen. Man erhält dadurch Krystallmassen, die man auf dem Filter mit etwas Weingeist abspritzen kann. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus heißem Alkohol sind sie zur Analyse verwendbar. Die analytischen Data sind die folgenden:

a) aus Ptychotiscymol:

0,1482 Grm. Substanz gaben 0,368 CO₂ und 0,095 H₂O = 66,8 pC. C und 7,12 pC. H.

b) aus Thymocymol:

0,2768 Grm. Substanz gaben 0,6792 CO₂ und 0,1769 H₂O = 66,92 pC. C und 7,10 pC. H.

Die Theorie verlangt für C₁₀H₁₃NO₂:

67,04 pC. C

7,26 pC. H.

Beide Körper lösen sich in Alkohol, nicht in Wasser; krystallisiren aus ersterem in weissen, sternförmig vereinigten, prismatisch aussehenden Formen und schmelzen bei 125°. Sie sind ihren Eigenschaften und ihrem Schmelzpunkte gemäß identisch mit dem Landolph'schen β -Mononitrocymol. Offenbar war auch das Meusel'sche Präparat (siehe oben) ein mit Beimengungen noch verunreinigtes β -Mononitrocymol.

6 (b) Oxydationsproducte der Mononitrocymole.

Landolph *) hatte durch Oxydation des flüssigen Mono-

*) Berichte der deutsch. chem. Ges. 8, 937.

nitrocymols eine von der gewöhnlichen, bei 190° schmelzenden (siehe oben) verschiedene Mononitrotoluylsäure erhalten. Letztere konnte ohne vorher zu schmelzen, sublimirt werden. Sie löste sich in kaltem Wasser kaum, doch merklich in heissem Wasser (nach meinen Bestimmungen lösen 450 Theile 1 Theil Säure); in 90 pC. Alkohol sehr leicht. Ihr Baryumsalz war in Wasser leicht löslich und krystallisirte daraus in sternförmig vereinigten Nadeln. Eben dieselbe Säure bekam ich auch aus dem flüssigen Ptychotis- und Thymonitrocymol.

Es schien mir von Interesse, das Oxydationsproduct des festen Mononitrocymols zu untersuchen. Der Theorie nach sind zwei Mononitrotoluylsäuren denkbar, die sich von demselben Cymol, in welchem Methyl und Propyl Parastellung einnehmen, herleiten. Danach war zu erwarten (auch nach Landolph's Vermuthung), dass die feste Modification des Nitrocymols die bei 190° schmelzende Nitrosäure liefern würde.

Diese Voraussetzung hat sich indess nicht bestätigt. Da es nicht leicht ist, sich β -Mononitrocymol in zur Oxydation hinreichend grossen Mengen zu verschaffen, so habe ich eine lange Zeit auf die Darstellung desselben verwendet. Doch sind die Versuche damit noch nicht abgeschlossen. Ich werde dieselben deshalb in nächster Zeit wieder aufnehmen und führe hier nur kurz die bis jetzt gemachten Beobachtungen an.

Durch Oxydation des β -Nitrocymols mit Chromsäure entsteht eine neue Säure, die ich γ -Mononitrotoluylsäure nenne. Dieselbe ist der Landolph'schen β -Nitrosäure sehr ähnlich. Sie sublimirt wie diese, ohne vorher zu schmelzen. Sie unterscheidet sich aber von ihr dadurch, dass sie sowohl in kaltem, als auch in heissem Wasser so gut wie unlöslich ist (aus 1700 Theilen heisser Lösung schieden sich 0,101 Substanz aus, und die abfiltrirte Flüssigkeit enthielt nur Spuren einer

festen Masse); und dadurch, daß sie sich *schwierig* in 90procentigem Alkohol löste.

Die Verbrennung mit vorgelegtem Kupfer ergab:

0,0598 Grm. Substanz gaben 0,1166 CO_2 und 0,0226 H_2O = 53,1 pC. C und 4,19 pC. H.

Die Theorie verlangt für C_6H_5 $\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{NO}_2 \\ \text{COOH} \end{array} \right.$ 53,04 pC. C und 3,87 pC. H.

Die Untersuchungen, welche ich in nächster Zeit wieder aufzunehmen gedenke, werden entscheiden, ob, wie ich vermuthe, dieser Körper als ein einheitlicher zu betrachten, oder ob er ein Gemisch von der gewöhnlichen und der Landolphschen β -Nitrotoluylsäure ist.

7) Cymolsulfosaure Baryumsalze.

Von den cymolsulfosauren Salzen ist die Baryumverbindung die am leichtesten rein herzustellende; sie eignet sich daher am besten zur Vergleichung.

Gerhardt und Cahours stellten aus der Cymolsulfosaure des Römischkümmelöls ein Baryumsalz dar, welches beim Erhitzen auf 170° wasserfrei wurde und dann 3 Mol. Wasser verloren hatte. Meusel *) bestätigte dies, später. Delalande's camphercymolsulfosaures Baryum krystallisirte mit 4 Mol. Wasser. Fittig, Köbrich und Jilke **) fanden bei diesem letzteren Salze einen Krystallwassergehalt, der zwischen 3 und 4 Mol. schwankte und erst bei 180° ganz ausgetrieben wurde. In neuester Zeit haben Beilstein und Kupffer ***) definitiv dargethan, daß das Baryumsalz des Camphercymols mit 3 Mol. Krystallwasser krystallisirt; ein Resultat, zu welchem ich mit ihnen zugleich gekommen bin.

*) Doctordissertation, Göttingen 1867.

**) Diese Annalen 145, 129.

***) Berichte der deutsch. chem. Ges. 6, 1182.

Ich führe daher nur die Untersuchung der ptychotiscymol- und thymocymolsulfosauren Baryumsalze und die der Vergleichung zu Grunde gelegte Untersuchungsmethode an.

Eine Liebig'sche Trockenröhre beschickte ich mit etwa 1,5 Grm. Substanz. Die erstere war an einem Ende mit einer Bunsen'schen Pumpe, am anderen mit einem Cylinder verbunden, der mit concentrirter Schwefelsäure gefüllt war, durch welche in regelmässigen Blasen Luft gesogen wurde. Die Erwärmung erfolgte in einem Paraffinbade; die Luft innerhalb des Apparats war während der ganzen Operation etwas verdünnt.

Die Salze kamen erst nach mehrfachem Umkrystallisiren zur Verwendung. Sie waren von atlasglänzender Weisse, bestanden aus in Wasser leicht löslichen Schüppchen und wurden anfangs an der Luft, später durch längeres Stehen über Chlorcalcium getrocknet. Ueber Schwefelsäure gestellt verloren sie dann kaum mehr Spuren von Feuchtigkeit. Während des sechsstündigen Trocknens zeigte das Bad eine Temperatur von 140° bis 150°.

a) Wasserbestimmung des ptychotiscymolsulfosauren Baryums.

1,1394 Grm. Substanz verloren 0,1024 H₂O = 8,98 pC.

b) Wasserbestimmung des thymocymolsulfosauren Baryums.

1,6324 Grm. Substanz verloren 0,151 H₂O = 9,25 pC.

Die Theorie verlangt für die Formel:



Die Salze waren somit identisch. Dafs ich früher *) nur 2 Molecule Krystallwasser fand, erklärt sich leicht daraus, dafs in den ersten Wasserbestimmungen die Substanz auf einem Uhrglase in ein Luftbad gestellt, während hier sorgfältiger, wie angegeben, verfahren wurde.

*) Berichte der deutsch. chem. Ges. 6, 941.

Durch die beschriebenen Untersuchungen ist nun jeder Zweifel an der Identität der in Rede stehenden Cymole beseitigt. Es hat sich herausgestellt, dass alle drei Körper Benzole sind, mit den Seitenketten Methyl und *demselben* Propyl in der Parastellung. Die Entscheidung darüber, ob das in den Cymolen enthaltene Propyl Normal- oder Pseudopropyl sei, erledigen die Untersuchungen, deren Beschreibung den nächsten Theil dieser Abhandlung bildet.

II. *Das in den Cymolen enthaltene Propyl ist Normalpropyl.*

Zur Erledigung der Frage, ob das Camphercymol ein Normalpropyl- oder ein Pseudopropylmethylbenzol sei, ist bereits von Fittig, *Schaeffer und König *) im Jahre 1868 aus normalem Propylbromür, Bromtoluol und Natrium durch die Fittig'sche Reaction ein Cymol dargestellt worden, welches den Siedepunkt bei 178° besaß. Aus demselben konnte durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure Paratoluylsäure und aus dieser mittelst Chromsäure Terephtalsäure erhalten werden. Da das Cymol aus Campher gleichfalls dieselben Oxydationsproducte gab, so war dadurch der Nachweis geführt, dass in beiden Kohlenwasserstoffen die relative Stellung der Seitenketten Methyl und Propyl dieselbe war. Die Frage aber, ob in beiden Körpern dasselbe Propyl fungire oder nicht, wurde nicht zugleich erledigt und zwar deshalb nicht, weil das von Fittig, Köbrich und Jilke **) früher aus dem Camphercymol dargestellte Trinitrosubstitutionsproduct aus dem synthetischen Cymol nicht wiedergewonnen wurde.

Mir schien es sehr wahrscheinlich, dass das Camphercymol und damit zugleich des Ptychotisölcymol und das Thymocymol

*) Diese Annalen **119**, 334.

) Diese Annalen **145, 129

Normalpropylmethylbenzole seien. Dafs Fittig im Jahre 1868 diefs nicht bestätigt fand, vielmehr sich zu der Ansicht hinneigte, dafs das Camphercymol als Pseudopropylmethylbenzol zu betrachten sei, war mir deshalb nicht auffallend, weil zu der Zeit, als die Fittig'schen Versuche ausgeführt wurden, das krystallisirende, bei 28° schmelzende Parabromtoluol, welches Wallach*) im Jahre 1869 in die Wissenschaft einführte, noch nicht bekannt war. Es wurde deshalb unzweifelhaft mit unreinem Material gearbeitet. Meine Versuche, die mit aus Alkohol umkrystallisirtem reinem Parabromtoluol angestellt sind, haben nun meine Voraussetzung bestätigt.

Der zur Verwendung kommende normale Propylalkohol war aus der Fabrik von Kahlbaum bezogen. Er besafs den richtigen Siedepunkt und wurde durch Brom und Phosphor in Bromür übergeführt. Die bei 71° siedenden Antheile des Productes der Einwirkung kamen zur Anwendung. Das krystallinische Bromtoluol war bereitet durch langsames Eintropfenlassen von Brom in mit etwas Jod (dadurch vermeidet man die Bildung des lästigen Brombenzyls) versetztes abgekühltes Toluol. Man erwärmt das rohe Bromtoluol mit Alkohol, Kali und Schwefelblumen, giefst in Wasser, trennt das untersinkende Oel von der wässerigen Schicht, wäscht dasselbe mit Wasser, trocknet und rectificirt dreimal. Die nun fast farblos gewordene, bei 180° bis 183° siedende Flüssigkeit krystallisirt in einer Kältemischung. Die gewonnenen Krystalle läfst man rasch abtropfen; durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol werden sie gereinigt.

60 Grm. dieses Bromtoluols und die entsprechende Menge Normalpropylbromür wurden durch gelindes Erwärmen gemischt und in einen Kolben gegossen, der wasser- und alkoholfreien Aether enthielt, in welchen dünne Natriumscheiben

*) Doctordissert., Göttingen 1869.

eingetragen waren. Der Kolben stand in Eiswasser; ein Liebig'scher aufsteigender Kühler machte den Verschluss. Nach einigen Stunden war die gleichmäßig vor sich gehende Reaction beendigt. Der Aether wurde durch das Wasserbad entfernt, das Product der Einwirkung aus dem Oelbade von dem Bromnatrium abdestillirt und rectificirt, bis zum Siedepunkte 175° bis 176°. Dasselbe betrug etwa 15 Grm. und bestand aus einem wasserhellen Oel von schwachem angenehmem Geruch; es gab bei der Verbrennung folgende Zahlen:

0,101 Grm. Substanz gaben 0,381 CO₂ und 0,098 H₂O = 89,40 pC. C und 10,77 pC. H.

Berechnung auf C₁₀H₁₄: C 89,55; H 10,45.

Je einige Gramm des Kohlenwasserstoffs behandelte ich am Rückflusskühler mit verdünnter Salpetersäure resp. Chromsäure; dadurch wurde Paratoluylsäure vom Schmelzpunkt 177° und Terephtalsäure erhalten. Die analytischen Zahlen sind die folgenden.

a. Toluylsäure:

0,149 Grm. Substanz gaben 0,3852 CO₂ und 0,073 H₂O = 70,5 pC. C und 5,5 pC. H.

(Berechnet für C₉H₇ $\left\{\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{COOH} \end{array}\right.$: C 70,6; H 5,88.)

b. Terephtalsäure:

0,129 Grm. Substanz gaben 0,2726 CO₂ und 0,046 H₂O 57,68 pC. C und 3,94 pC. H.

(Berechnet für C₈H₆ $\left\{\begin{array}{l} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{array}\right.$: C 57,83 pC.; H 3,61 pC.)

Etwa 8 Grm. des Cymols habe ich in auf 50° erwärmte Salpetersäure von 1,4 sp. Gew. getröpfelt; ganz auf dieselbe Weise, wie dieß bei dem Camphercymol und den übrigen Cymolen geschah. (Siehe oben.) Nach dem Eingießen des sauren Gemisches in Wasser und Auswaschen des untergeunkenen Oels mit kohlensaurer Natronlösung wurde das letztere im Wasserdampf destillirt. Das übergetriebene Oel, welches in Wasser untersank, zeigte die Eigenschaften des

flüssigen α -Mononitrocymols. Abgeschieden und getrocknet gab dasselbe folgende analytische Data:

a. Verbrennung mit vorgelegtem Kupfer:

0,146 Grm. Substanz lieferten 0,3574 CO_2 und 0,096 H_2O = 66,78 pC. C und 7,04 pC. H.

(Berechnung für $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}_2$: C 67,04 pC.; H 7,26 pC.)

b. Stickstoffbestimmung:

0,224 Grm. Substanz gaben 15 CC. N ($T = 5,75^\circ$; $B = 769,5 \text{ MM.}$; $Wt = 6,857 \text{ MM.}$)

Gefunden
8,28 pC. N

Berechnet
7,82 pC. N

Der Rückstand vom Destillate des flüssigen Nitrocymols war zwar gering, aber durch Kochen mit Alkohol entstanden daraus Krystalle, die in letzterem schwer löslich waren und aus demselben sternförmig gruppiert krystallisirten. Sie zeigten den Schmelzpunkt bei 125° , wodurch sie sich als das oben von mir beschriebene β -Mononitrocymol charakterisirten. Um dasselbe übrigens zu erhalten, hat man sorgfältig und vorschriftsmäßig nach der oben angegebenen Methode zu nitriren und behutsam aus der Rohmasse das flüssige Nitrocymol abzudestilliren, weil das letztere das β -Nitrocymol außerordentlich leicht löst.

Das α -Nitrocymol habe ich zur weiteren Feststellung seiner chemischen Natur mittelst Chromsäure in die Nitrotoluylsäure übergeführt. Dieselbe besaß genau die Eigenschaften der oben beschriebenen Landolph'schen β -Mononitrotoluylsäure. Beide Säuren waren daher unter sich identisch. Die Verbrennung der aus synthetischem Cymol erhaltenen Säure gab folgende Zahlen:

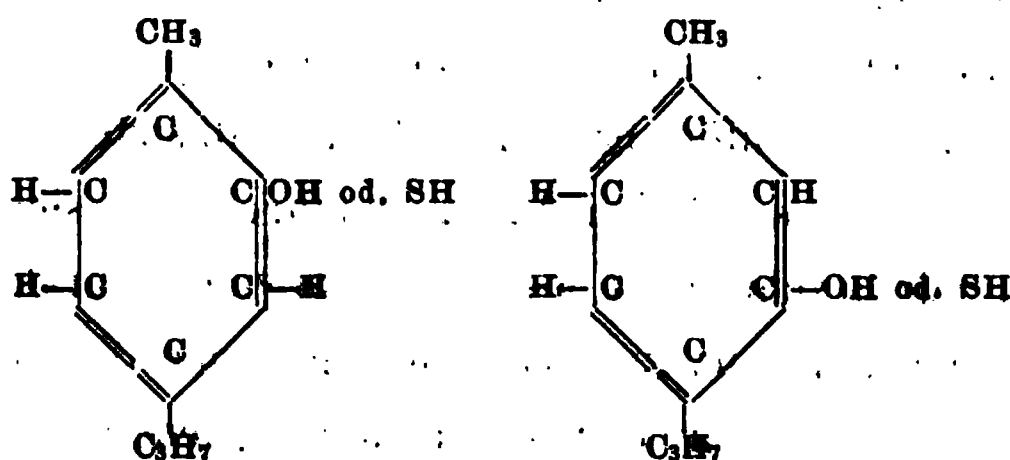
0,1046 Grm. Substanz gaben 0,203 CO_2 und 0,0355 H_2O = 52,97 pC. C und 3,82 pC. H.

(Die Theorie verlangt für die Formel : $\text{C}_6\text{H}_5 \begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{NO}_2 \\ \text{COOH} \end{cases}$ 53,04 pC. C und 3,87 pC. H.)

Durch die Identität der zwei charakteristischen Mononitro-derivate des synthetischen Cymols mit denen der übrigen oben behandelten Cymole ist für die letzteren nachgewiesen, daß das in ihnen enthaltende Propyl Normalpropyl ist. — Ich gehe nun zur Beschreibung weiterer Cymolabkömmlinge über.

III. Isomere Oxy- und Thiocymole.

Von Cymolen, die die Methyl- und dieselbe Propylgruppe in der Parastellung enthalten, lassen sich der Theorie nach zwei isomere Oxy- und dem entsprechend zwei isomere Thioderivate ableiten, folgenden graphischen Darstellungen gemäß:



Das eine Oxycymol ist das krystallinische Thymol *), welches besonders im Thymianöl und Monadenöl, ferner in dem Oel von Ptychotis ajowân **) vorkommt. Das zweite Phenol ist das von Pott und Hugo Müller erhaltene Cymophenol. Mit diesem identisch hat sich in neuerer Zeit besonders durch Arbeiten von Kekulé und Fleischer und von Roderburg das Oxycymol aus Campher ***), das Camphokreosot und das Carvacrol †) erwiesen. Was die isomeren Thiocymole betrifft, so ist von mir bereits (oben) erwähnt worden, daß das eine von ihnen sich bei der Cymolgewinnung aus

*) Arppe, diese Annalen 58, 41; Dover, daselbst 64, 374; Lallemant, daselbst 101, 119; Haines, Jahresber. für 1856, 622.

**) Stenhouse, diese Annalen 98, 307 und 98, 269.

***) Ber. d. d. chem. Ges. 6, 934.

†) Ber. d. d. chem. Ges. 6, 1088.

Thymol bildet. Ich werde dasselbe im Folgenden abhandeln. Das andere ist fast zu gleicher Zeit, wie das erstere, von mir in Leipzig, von Flesch im Kekulé'schen Laboratorium erhalten worden*), und zwar aus den bei der Cymolbereitung aus Campher mittelst Schwefelphosphor hinterbliebenen Rückständen. Durch Versuche von Kekulé und Fleischer**) ist dann dargethan, daß in diesem Thiocymol die Sulfogruppe den nämlichen Platz einnimmt, wie die Hydroxylgruppe im Campheroxycymol, da das letztere durch Behandlung mit Fünffach-Schwefelphosphor das Flesch'sche Cymolmercaptan liefert. Das letztere hat auch Roderburg***) und später Bechler†) aus der Camphercymolsulfosäure durch Reduction gewonnen.

In einem vorläufigen Berichte ††) über die hier ausführlich beschriebenen Arbeiten habe ich bereits auf die Isomerie der beiden in Rede stehenden Thiocymole hingewiesen; ich werde weiter unten ausführen, wodurch ich dieselbe als unzweifelhaft auffand. Da aber kürzlich eine Abhandlung von Bechler†††) erschienen ist, in welcher letzterer die Beweise für die von mir schon ausgesprochene Isomerie weiter durchführt und zum Abschluß bringt, so kann ich mich unter Hinweisung darauf kurz fassen.

Darstellung des Thymocymolmercaptans.

Die durch die Einwirkung von Fünffach-Schwefelphosphor auf Thymol (siehe oben) bei 210° bis 240° siedenden Destillate werden mit Quecksilberoxyd geschüttelt und darauf mit

*) Ber. d. d. chem. Ges. 6, 478.

**) Das. 6, 935.

***) Das. 6, 669.

†) Journ. f. prakt. Chem. 6, 168.

††) Ber. d. d. chem. Ges. 6, 940.

†††) Journ. f. prakt. Chem. 6, 167.

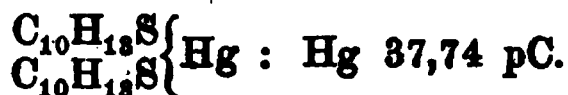
Alkohol ausgekocht. Das Filtrat läßt man langsam an der Luft abdunsten; dadurch werden (häufig erst nach Wochen) grünlich aussehende rhomboëdrische Cymolmercaptidkrystalle erhalten, welche man mit Alkohol abspritzt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Von der so entstehenden alkoholischen Thiocymollösung destillirt man den Alkohol ab und fractionirt bis zum (neuerdings gefundenen) Siedepunkt 230° bis 231° . So bereitet ist der Körper fast farblos, besitzt einen eigenthümlich scharfen, doch keineswegs an die Mercaptane der Fettsäurereihe erinnernden Geruch, hat ein specifisches Gewicht von 0,989 und ist bei -20° nicht zum Erstarren zu bringen.

0,1908 Grm. Substanz in einem Röhrchen mit chromsaurem Blei verbrannt gaben 0,508 CO_2 und 0,144 H_2O = 72,59 pC. C und 8,38 pC. H.

Die Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{S}$ verlangt 72,29 pC. C und 8,43 pC. H.

Die Quecksilberverbindung dieses Mercaptans krystallisirt, wie erwähnt, in grünlichen rhomboëdrischen Formen. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 78° . Sie ist in Alkohol ziemlich schwer löslich.

0,4772 Grm. der gereinigten Krystalle in einem Röhrchen mit Kalk verbrannt gaben 0,1767 metallisches Hg = 37,24 pC. Berechnung für die Formel:



Das Bleisalz wird durch Fällung einer alkoholischen Thiocymollösung mit einer solchen von essigsaurem Blei bereitet. Es stellt einen aus Alkohol in schönen goldgelben Nadeln krystallisirenden Körper dar.

Die Analyse desselben ergab:

1. 0,3066 Grm. Substanz lieferten 0,1696 PbSO_4 = 37,67 pC. Pb.

2. 0,1568 Grm. Substanz mit Salpeter und kohlensaurem Natron verbrannt gaben 0,1286 SBaO_4 = 11,26 pC. S.

3. 0,1778 Grm. Substanz mit chromsaurem Blei verbrannt gaben 0,2882 CO_2 und 0,0802 H_2O = 44,21 pC. C und 5,01 pC. H.

Berechnung für die Formel $\begin{matrix} \text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{S} \\ \text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{S} \end{matrix} \left\{ \text{Pb} : \right.$

C	4,47
H	4,84
S	11,92
Pb	38,54

Aus den Analysen erhellt also, daß der in Rede stehende Körper die Formel $C_{10}H_{18}SH$ besaß. Seine Darstellung geschieht übrigens, wenn es nicht darauf ankommt, als Nebenproduct Cymol zu erhalten, viel einfacher durch Erwärmen von *Dreifach-Schwefelphosphor* mit Thymol, so gemischt, daß theoretisch phosphorige Säure entsteht. Durch späteres Fractioniren gewinnt man dann mit Leichtigkeit ein reines Präparat und hat, weil fast kein Cymol gebildet wird, die lästige und zeitraubende Trennung von diesem durch Quecksilberoxyd nicht nöthig auszuführen.

Die Isomerie des Thymothiocymols mit dem Flesch'schen Körper ergab sich mir aus folgenden Beobachtungen:

Das Quecksilbermercaptid des Camphercymols ist ein weißer, in Alkohol schwer löslicher, aus diesem aber *rasch in schönen sternförmig vereinigten Nadeln anschließender Körper*; dasjenige aus Thymol ist zwar ebenfalls in Alkohol schwer löslich; es krystallisirt aber daraus *langsam in grünlichen Rhomboëdern*. Jenes Salz zeigt den Schmelzpunkt bei 78° , dieses bei 109° .

Eine alkoholische Lösung des Camphercymolmercaptans in eine gleiche von salpetersaurem Silber getröpfelt erzeugt einen Niederschlag, der, anfangs gelb, fast momentan in Weiß übergeht, nach einiger Zeit aber zu *seideglänzenden Blättchen* erstarrt. — Das Thymothiocymol erzeugt auf gleiche Weise behandelt zwar anfangs auch ein gelbliches Präcipitat, dasselbe bleibt aber nach dem Uebergang in schmutzig Weiß von *amorpher Beschaffenheit*.

IV. Isomere Sulfotoluylsäuren.

Oxydirt man das Thymocymolmercaptan mit Salpetersäure, so wird sowohl der Schwefelrest in die Gruppe SO_2OH ,

als auch das Propyl in COOH übergeführt. Ebenso verhält sich das Campherthiocymol, wie zuerst von Flesch *) nachgewiesen und neuerdings von Bechler **) bestätigt worden ist. Die Isomerie dieser beiden Sulfotoluylsäuren hat sich daraus ergeben, dass der von mir dargestellte Körper ohne Krystallwasser krystallisirt, während die Flesch'sche Säure Krystallwasser einschliesst. Auch ist die erstere in Wasser nicht, die letztere gut darin löslich. Bechler hat auch gefunden, dass diese ein Magnesiumsalz mit Krystallwasser liefert; ein solches konnte von mir aus der Thymosulfotoluylsäure nicht erhalten werden; diese giebt vielmehr eine aus Alkohol wasserfrei anschliessende Magnesiumverbindung.

Darstellung der Thymosulfotoluylsäure.

Man trägt das Thymothiocymol in Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht ein, welches ungestraft in gröfserer Menge geschehen kann, und dampft im Wasserbade zur Trockne ein, wobei reichlich rothe Dämpfe entbunden werden. Kocht man die trockene Masse mit Alkohol aus, so schiefsen meistens rasch aus der tief rothbraunen Lösung Krystalle der Säure an. Man entfernt nun sofort die oben aufstehende Flüssigkeit, welche schmierige Oxydationsproducte neben viel Oxalsäure enthält, damit die Sulfotoluylsäure dadurch nicht verunreinigt werde. Dieselbe bildete nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol, worin sie schwer löslich ist, sternförmig vereinigte Nadeln, die bei 190° schmolzen. Sie konnten durch Ammoniak in Lösung gebracht werden. Mit wässerigem Kali,

*) Ber. d. d. chem. Ges. 6, 481.

**) Journal f. pract. Chem. 6, 174.

Natron und Baryt gekocht schwärzten sie sich und in der abfiltrirten Flüssigkeit konnte Schwefelsäure nachgewiesen werden. Dafs jene Basen zersetzend auf die Säure wirkten, mag daher rühren, weil ich nur geringe Mengen der letzteren zur Probe nehmen konnte. Indessen wurde auch Zersetzung beobachtet, als die Säure mit in Wasser vertheilter gebrannter Magnesia erwärmt wurde. Um das Magnesiumsalz wirklich darzustellen, verfuhr ich so, dafs ich zur alkoholischen Lösung der Säure die Base im fein verriebenen Zustande brachte, zum Trocknen im Wasserbade verdunstete, Alkohol auf die Masse gofs und abermals eintrocknen liefs. Mit absolutem Weingeist gekocht schossen dann aus dem erkalteten Filtrate gelblich gefärbte Krystalle an, die unter dem Mikroskop rhombische Formen zeigten. Sie schlossen begreiflicherweise kein Krystallwasser ein.

Die Analyse der Säure ergab:

1. 0,040 Grm. Substanz mit chromsaurem Blei verbrannt lieferten 0,0653 CO_2 und 0,0152 H_2O = 44,55 pC. C und 4,22 pC. H.
2. 0,0584 Grm. Substanz gab mit kohlensaurem Natron und Salpeter geglüht: 0,0646 SBaO_4 = 15,24 pC. S.

Die Formel $\text{C}_6\text{H}_5 \left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{SO}_2\text{OH} \\ \text{COOH} \end{array} \right.$ verlangt: C 44,44 pC. und H 3,7 pC.

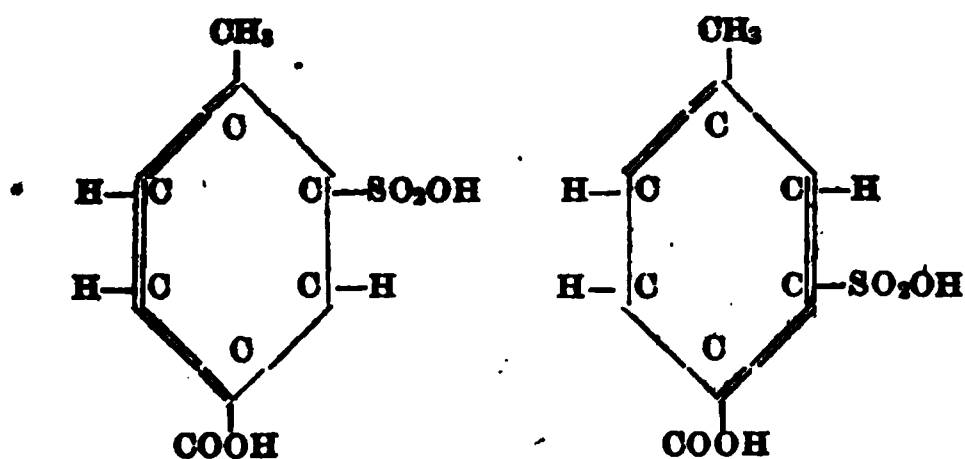
Die Magnesiaverbindung wurde gleichfalls analysirt:

0,0890 Grm. der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0,0114 pyrophosphorsaure Magnesia = 10,56 pC. Mg.

Die Formel $\text{C}_6\text{H}_5, \text{CH}_3 \left\{ \begin{array}{l} \text{SO}_2\text{O} \\ \text{COO} \end{array} \right\} \text{Mg}$ verlangt Mg 10,08 pC.

Die merkliche Differenz zwischen den gefundenen und den berechneten Zahlen wird man durch die geringe Menge der zur Verwendung gekommenen Substanz erklärlich finden.

Die isomeren Sulfotoluylsäuren lassen sich graphisch folgendermassen versinnlichen:



Ich fasse das Resultat aus obigen Untersuchungen noch einmal kurz zusammen :

1. Die Cymole aus Campher, aus Ptychotisöl und aus Thymol sind unter sich identisch. Es sind Benzole mit den Seitenketten Methyl und Propyl in Parastellung.

2. Das in den Cymolen enthaltene Propyl ist Normalpropyl.

3. Von dem Cymol, welches Methyl und Normalpropyl in der Parastellung enthält, leiten sich zwei Phenole her: das P o t t'sche Cymophenol und das Thymol.

4. Dem Cymophenol entspricht das F l e s c h'sche Thio-cymol; dem Thymol das von mir erhaltene Thymocymolmercaptan.

B o n n, März 1874.

Zur Constitution des Benzols;

von *A. Ladenburg*.

(Eingelaufen den 17. April 1874.)

I. Gleichwerthigkeit der Wasserstoffatome im Benzol.

Nach den heute ziemlich allgemein verbreiteten Ansichten über den Aufbau aromatischer Verbindungen, betrachtet man diese als Derivate des Benzols, so daß die Natur des letzteren von großer Bedeutung geworden ist. Kekulé, dem wir zumeist unsere hierhergehörigen Anschauungen zu danken haben, hat über die Constitution des Benzols zwei Hypothesen aufgestellt *), von denen die eine allgemeine Anerkennung gefunden hat, während die zweite wohl in Vergessenheit gerathen ist. Ich greife zunächst, ohne hier schon auf die Discussion von Benzolformeln einzugehen, einen und wie mir scheint den wichtigsten Satz der ersten Hypothese Kekulé's heraus, nach welchem die 6 Wasserstoffatome des Benzols symmetrisch gelagert oder gleichwerthig sein sollen. Dann dürfen keine Isomeriefälle bei den Monosubstitutionsderivaten des Benzols vorkommen, selbst keine bei den Pentasubstitutionsproducten, vorausgesetzt, daß die 5 eingetretenen Atome oder Atomgruppen untereinander identisch sind.

Zur Zeit der Aufstellung der Theorie war Kekulé selbst unsicher, ob dieser Satz richtig sei und er setzte ihm damals einen andern gegenüber, wonach „die 6 Wasserstoffatome abwechselnd ungleichwerthig seien“ **), so daß also von jedem Monosubstitutionsproduct zwei Isomere möglich waren. Freilich war schon vor jener Zeit die Salylsäure als mit der Benzoëssäure identisch durch Beilstein und Reichenbach nach-

*) Diese Annalen 183, 129.

**) Dasselbst 183, 159.

gewiesen *) und damit die für Kekulé zunächst in Betracht kommende Thatsache gegen die Annahme der Gleichwerthigkeit der 6 Wasserstoffatome aus dem Wege geräumt; doch waren die Benzolsubstitutionsproducte damals noch so wenig bekannt, daß Kekulé nicht wohl wagen konnte, einen zu so wichtigen Consequenzen führenden Satz mit Bestimmtheit aufzustellen. Auch glaubte er in der Additionsfähigkeit des Benzols von nur 3 Molecülen Chlor einen Grund für die paarweise Verschiedenheit der Wasserstoffatome zu finden. Kurze Zeit später, in seinem Lehrbuch**), giebt Kekulé der ersten Hypothese den Vorzug, „weil sie die einfachste, und dermalen keine Thatsache bekannt sei, welche die zweite Hypothese wahrscheinlicher erscheinen lasse.“

Im Allgemeinen fand diese Ansicht Anerkennung und nur wenige Stimmen sind laut geworden, welche sich dagegen erhoben haben ***). Unter diesen verdienen die von Städeler†) und Socoloff††) nur beiläufig Erwähnung, da die von dem Ersteren für das Benzol gegebene Formel von ihm nicht näher discutirt und begründet wurde und auch höchstens vorübergehende Anerkennung fand †††). Die von Socoloff auf Grund eigener Versuche behauptete Verschiedenheit von Chlorbenzol und Phenylchlorid war so gering, daß sie als durch spurenweise Verunreinigungen erzeugt betrachtet werden konnte *). Eine Isomerie bei dem Chlorbenzol ist

*) Diese Annalen 1837, 309.

**) II, 497.

***) Kolbe's und Berthelot's in diesem Punkt ziemlich übereinstimmende Ansichten, die von den hier besprochenen abweichend waren und sind, können hier keine Berücksichtigung finden.

†) Journal für prakt. Chemie 102, 105.

††) Zeitschrift für Chemie 1865, 601.

†††) Vgl. Wichelhaus, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 2, 197.

*) Vgl. Kekulé, Lehrbuch II, 549.

auch seit jener Zeit nicht wieder behauptet worden, obgleich dasselbe wohl sehr häufig nach beiden Methoden dargestellt wurde.

Aus jener Zeit rühren übrigens die ersten Angaben über zwei verschiedene Pentachlorbenzole her. Jungfleisch hatte schon 1865 bei dem Studium der Einwirkungsproducte von Chlor auf Benzol eine solche Verbindung isolirt *), welche einen weit niedrigeren Schmelzpunkt (69°) besaß, als die im Jahre 1866 von Otto und Ostrop **) bei der Zersetzung von Sulfobenzid durch Chlor erhaltene Verbindung, der ebenfalls die Zusammensetzung C_6HCl_5 zugeschrieben wurde und die zwischen 215° und 220° schmelzen sollte. Das niedrig schmelzende Pentachlorbenzol wurde damals übrigens auch von Otto und Ostrop beobachtet, doch geben diese dafür den Schmelzpunkt 79° bis 85° an. Zwei Jahre darauf, als Jungfleisch die Resultate seiner Untersuchung über die Einwirkung von Chlor auf Monochlorbenzol und über die aus den so gebildeten Additionsproducten durch Destillation mit Kali entstehenden Verbindungen beschreibt, erwähnt er auch eines bei 198° schmelzenden Pentachlorbenzols, welches er mit dem von Otto und Ostrop dargestellten, bei 215° schmelzenden identisch erklärt ***). Den Schmelzpunkt des Isomeren, das mit dem andern Pentachlorbenzol nahezu gleichen Siedepunkt haben sollte, giebt jetzt Jungfleisch zu 74° an. Im Jahre 1870 kommt Otto nochmals auf die beiden Pentachlorbenzole zurück mit Berufung darauf, daß er der Erste gewesen sei, der die Existenz zweier isomerer Verbindungen von der Formel C_6HCl_5 dargethan habe †). Er

*) Bulletin de la soc. chim. [2] 4, 241; Compt. rend. 62, 685.

**) Diese Annalen 141, 93.

***) Bulletin de la soc. chim. [2] 9, 346; ausführlich Ann. chim. phys. [4] 15, 186.

†) Diese Annalen 154, 182.

findet die Schmelzpunkte bei 85° und bei 198° . Die von Jungfleisch beobachtete Erscheinung, dass der letztere Körper schon flüssig werde, wenn man ihn in ein bis 175° erhitztes Bad bringe, konnte er nicht beobachten. Die reine Verbindung schmilzt nach ihm nie unter 198° bis 199° , vorher werde sie höchstens teigig.

Dabei muss hervorgehoben werden, dass sowohl Otto als Jungfleisch sehr wohl wussten, dass die von ihnen behauptete Existenz zweier Pentachlorbenzole mit Kekulé's Ansichten über das Benzol im Widerspruch stehen, dass der Erstere gerade deshalb, wie er angiebt, seine früheren Versuche zu controliren nöthig findet und dabei sie von neuem bestätigt, während der Andere die Resultate seiner Forschung als Beweise für die Unrichtigkeit der Kekulé'schen Theorie hinstellt *).

An diesen mit solcher Bestimmtheit vorgebrachten That-
sachen zu zweifeln, namentlich da dieselben von zwei Chemikern unabhängig von einander behauptet wurden, war allerdings gewagt **). Andererseits aber war es geradezu unbegreiflich, weshalb eine solche Isomerie nicht auch unter den weit eingehender untersuchten und so überaus zahlreichen Monosubstitutionsderivaten des Benzols aufgefunden war. Allerdings lag hier für diese Frage nur eine Anzahl negativ beweisender Thatsachen vor, aber eine so große Zahl derselben, dass sie offenbar selbst für einen positiven Schluss wesentliche Berücksichtigung verdienten; dann aber hatte man hier eine Isomerie der merkwürdigsten Art, die nicht nur mit Kekulé's Benzolhypothese, sondern mit unseren allgemeinsten Anschauungen im Widerspruch stand. Die Formel C_6H_5X , wo X irgend ein Atom oder eine Atomgruppe bedeutet, war eindeutig, durch sie war stets nur *Ein* chemisches Individuum

*) Ann. chim. phys. [4] **15**, 309.

) Vgl. übrigens Kekulé, diese Annalen **163, 78.

charakterisirt, während die Formel C_6Cl_5X zu Isomerie Veranlassung gab.

Diese Frage war offenbar der näheren Erörterung werth, sie mußte zu wichtigen Speculationen Veranlassung geben, die unsere heutigen Ideen über die Ursachen der Isomerie wesentlich erschüttert haben würden. Doch war es geboten ehe man in dieser Weise vorging, die Thatsachen selbst zu revidiren, die beiden Pentachlorbenzole aus eigener Anschauung kennen zu lernen.

So wurde ich zu einer Wiederholung der Jungfleisch'schen Versuche geführt, welche die Grundlage der obigen Betrachtung, den Glauben an die Existenz zweier Pentachlorbenzole zerstörten. Ich darf wohl hier schon aussprechen, daß ich durch meine Untersuchung zu dem Schluß komme, *das bei 198° schmelzende Pentachlorbenzol existirt nicht*. Den Nachweis dieser Behauptung werde ich durch drei Reihen von Thatsachen zu führen versuchen.

a. Bei einer Wiederholung der Versuche von Jungfleisch, die, kleine Abweichungen abgerechnet, in der von ihm angegebenen Weise von mir ausgeführt wurden, entsteht der betreffende Körper nicht.

b. Die Angaben von Otto über diese Verbindung sind falsch.

c. Jungfleisch ist neuerdings nicht im Stande, irgend welches positive Material zur Bekräftigung seiner früheren Behauptungen beizubringen.

Ich gehe jetzt zu einer näheren Begründung dieser drei Punkte über.

a. Jungfleisch behandelt Monochlorbenzol mit trockenem Chlor im Sonnenlicht, trennt die so entstehenden Krystalle von dem Oel, zersetzt das letztere mit alkoholischem Kali, fällt mit Wasser und benutzt zur Trennung der entstandenen gechlorten Benzole zunächst die fractionirte Destillation.

Der bei etwa 270° siedende Theil derselben besteht nach ihm aus den zwei isomeren Pentachlorbenzolen. Er behandelt denselben mit kochendem Alkohol, wodurch das niedrig schmelzende Product gelöst wird.

Den in Alkohol unlöslichen Rückstand reinigt er durch Krystallisation aus Gemischen von Alkohol und Benzol und gewinnt so ein bei 198° schmelzendes Pentachlorbenzol, welches in Nadeln krystallisirt, in kaltem Alkohol und Aether unlöslich, in Benzol und Chloroform löslich sein soll. Weitere Angaben über den Körper liegen nicht vor *).

Ich habe feuchtes Chlor auf Monochlorbenzol im Sonnenlicht einwirken lassen, weil es mir einfacher schien aus großen Flaschen, in welchen die Reaction vorgenommen wird, Wasser statt Luft zu verdrängen. Allerdings ist es denkbar, daß unter diesen etwas veränderten Bedingungen die Reaction anders verläuft. Da ich aber, wie weiter unten gezeigt wird, alle von Jungfleisch bei dieser Reaction erhaltenen Verbindungen isoliren konnte, mit Ausnahme des hochschmelzenden Pentachlorbenzols, so scheint es mir *höchst unwahrscheinlich*, das Fehlen dieses einen Körpers der Anwesenheit von etwas Wasser zuschreiben zu wollen **).

Das bei der Reaction entstandene Product wurde mit alkoholischem Kali zersetzt, ohne vorher die Krystalle zu entfernen. Da es mir darauf ankam, alle Producte der Reaction zu erhalten, so schien mir dieser Weg richtiger. Das durch Wasser ausgefällte Gemenge von Chlorbenzolen wog etwa 125 Grm. und wurde der fractionirten Destillation unterworfen.

*) Die Eigenthümlichkeit, die er bei der Schmelzpunktsbestimmung zeigen soll, ist schon oben besprochen.

**) Ich würde mich vielleicht entschlossen haben, meine Versuche mit trockenem Chlor zu wiederholen, wenn nicht der anhaftende penetrante Geruch der Chloradditionsproducte des Benzols das Arbeiten mit diesen Verbindungen sehr unangenehm machte.

Nach vier Destillationen hatte es sich in folgende Portionen gespalten:

	Siedepunkt	Schmelzpunkt
5 Grm. unter 242°		flüssig
16 " von 242 bis 253°		flüssig A
251 " 253 bis 259°		32° B
18 " 259 bis 267°		40 bis 52° C
26 " 267 bis 278°		80 " 105° D
14 " 278 bis 288°		120 " 148° E
20 " über 288°		F und G
113 Grm. im Ganzen		

Jede der so erhaltenen Portionen wurde nun durch fractionirte Krystallisation in mehrere Theile gespalten und zwar wurde jede mehrfach mit kaltem Alkohol, mit heissem Alkohol, mit Gemengen von Benzol und Alkohol und mit heissem Benzol behandelt. Jede dieser Lösungen wurde durch Verdunstung zur Krystallisation gebracht, die Krystalle von der Mutterlauge getrennt, letztere zur Trockene gebracht und von beiden die Schmelzpunkte bestimmt. Dann wurden alle Portionen von annähernd gleichem Schmelzpunkt vereinigt und von neuem wie oben beschrieben durch fractionirte Krystallisation getrennt. Dieses wurde sechsmal wiederholt. Zur besseren Beurtheilung der erhaltenen Resultate und der daraus zu ziehenden Folgerungen gebe ich die vollständigen Daten dieser langwierigen Arbeit.

1. Portion A wurde durch eine Kältemischung zur Krystallisation gebracht. Dann theilweise geschmolzen und Flüssigkeit a¹ (Schmelzpunkt 30-40°) von dem nicht geschmolzenen Theil a² (Schmelzpunkt 30-35°) abgegossen.

Portion B wurde mit kaltem Alkohol digerirt und nach einiger Zeit die Lösung b¹ (Schmelzpunkt 28 bis 32°) von dem Rückstand b² (Schmelzpunkt 30 bis 40°) getrennt.

Portion C wurde zuerst mit kaltem, dann mit lauem und schließlich mit heissem Alkohol behandelt. Die drei Lösungen gaben beim Verdunsten die Portionen c¹: Schmelzp. 30 bis 35°; c²: Schmelzp. 48 bis 53° und c³: Schmelzp. 45 bis 70°.

Portion D: wurde zweimal mit kaltem Alkohol behandelt und nach theilweiser Verdunstung die entstandenen Krystalle d^1 : Schmelzp. 56-62° von den Mutterlaugen getrennt. Letztere gaben beim Verdunsten die Krystalle d^2 und d^3 : Schmelzp. 30-33° und 48-56°. Dann wurde zweimal mit warmem Alkohol ausgezogen; die Krystalle d^4 und d^5 von den Mutterlaugen; die zu den Portionen d^6 und d^7 verdunstet wurden; getrennt. Dann zweimal mit kochendem Alkohol ausgezogen, wobei die zunächst anschliessenden Krystalle d^8 und d^9 und die Mutterlaugen d^{10} und d^{11} erhalten wurden. Schliesslich mit warmem Benzol gelöst und verdampft: d^{12} .

Schmelzpunkte: d^4 : 78-102°; d^5 : 78-83°; d^6 : 60-74°; d^7 : 58-65°;
 d^8 : 80-92°; d^9 : 87-112°; d^{10} : 55-62°; d^{11} : 65-76°;
 d^{12} : 78-170°

Portion E: wurde zweimal mit kaltem Alkohol ausgezogen und die Lösungen zu den Portionen e^1 und e^2 verdunstet, der Rückstand zweimal mit warmem und zweimal mit kochendem Alkohol behandelt und bei jeder der vier Portionen die zunächst entstandenen Krystalle e^3 , e^4 , e^5 von den Mutterlaugen getrennt und diese verdunstet zu den Portionen e^6 , e^7 , e^8 , e^9 , e^{10} . Der nach Behandlung mit kochendem Alkohol bleibende Rückstand wurde aus heissem Benzol umkrystallisiert: e^{11} .

Schmelzpunkte: e^1 : 48-52°; e^2 : 60-84°; e^3 : 83-88°; e^4 : 86-105°;
 e^5 : 87-102°; e^6 : 180-165°; e^7 : 88-86°; e^8 : 80-82°;
 e^9 : 80-88°; e^{10} : 86°; e^{11} : 164-195°

Portion F: mit kaltem Alkohol f^1 : Schmelzp. 55-75°
 mit lauem Alkohol f^2 : 88-113°
 mit kochendem Alkohol, Krystallisation f^3 : 114-154°
 verdunstete Lösung f^4 : 186-210°
 mit kochendem Alkohol, Krystallisation f^5 : 118-148°
 Lösung f^6 : 194-218°

Portion A: wurde durch eine Kältemischung mit kaltem Alkohol a^1 : Schmelzp. 150-153°
 mit heissem Benzol a^2 : 162-200°
 ebenso a^3 : 212-217°

Portion G: mit kochendem Alkohol g^1 : 76-85°
 ebenso g^2 : 76-106°
 mit heissem Benzol u. Alkohol g^3 : 80-130°
 mit heissem Benzol g^4 : 196-208°
 ebenso g^5 : 186-202°
 ebenso g^6 : 204-217°
 beim Verdunsten der Portionen e^1 : Schmelzp. 30 bis 33°;
 e^2 : Schmelzp. 48 bis 56° und e^3 : Schmelzp. 48 bis 70°

3 Schmelzp.

Schmelzp.

A) durch fractionirte Schmelzung getrennt:

Schmelzp. 33-35 = 0

B¹ durch Erwärmen auf 32°, theilweise geschmolzen, Flüssigkeit b¹

von Schmelze - 30-36°. *Rückstand mit kaltem Alkohol behan-

Edelt: Lösung 1st Schmelzp. 31480; Rückstand 1st Schmelzp.

70 885-440. max (885) m	70 885-440. max (885) m	70 885-440. max (885) m	70 885-440. max (885) m	70 885-440. max (885) m
70 885-440. max (885) m	70 885-440. max (885) m	70 885-440. max (885) m	70 885-440. max (885) m	70 885-440. max (885) m

Portion C¹ : mit kaltem Alkohol c¹ : Schmelzpt 82-85°

ebenso c³: 100-66 37-44²

mit warmem Alkohol c³: 10-40 35-37°

75-80001

Portion D¹ : mit kaltem Alkohol

mit warmem Alkohol d²: 10-88 75-78°g

mit warmem Alkohol d^s: 129-48 71-76⁸g

mit kochendem Alkohol d⁴: „ 115-132°

Portion E ¹ : mit kaltem Alkohol	e ¹ :	72,82°
---	------------------	--------

mit heissem Alkohol, Krystall-

Station 85-980

04 Lösung London A November 1951 77-860

Portion F¹: mit warmem Alkohol f¹: Schmelzp. 79-87°

ebenso f²:

mit kochendem Alkohol, Lösung f³: 80-89°

Krystallisation f⁴: 86-92°

mit kochendem Alkohol, Lösung f⁵: 85-91°

Krystallisation f⁶: 88-114°

mit heißem Alkohol und Benzol f⁷: 185-196°

Portion G¹: mit heißem Alkohol, Lösung g¹: 83-91°

Krystallisation g²: 90-123°

mit heißem Alkohol, Lösung g³: 84-92°

Krystallisation g⁴: 170-186°

mit Alkohol und Benzol g⁵: 149-178°

mit heißem Benzol g⁶: 210-215°

ebenso g⁷: 220-221°

Portion H: mit kaltem Alkohol und Benzol h¹: 143-154°

mit heißem Benzol, Lösung h²: 215-220°

Krystallisation h³: 220-223°

Nun wurden vereinigt die Portionen:

Schmelzp.		Schmelzp.	
a ¹ 28-32°	A ² = 21 Grm.	d ⁴ 116-152°	F ² = 7 Grm.
a ² 30-33		Schmelzp. 28-33°	
b ¹ 30-36°	B ² = 19 Grm.	g ² 90-123	Schmelzp. 88-178°
b ² 30-35		Schmelzp. 30-37°	
c ¹ 32-35	C ² = 5 Grm.	h ¹ 143-154	G ² = 8 Grm.
c ² 35-37		Schmelzp. 35-62°	
b ³ 35-44°	D ² = 8 Grm.	g ⁴ 210-215°	Schmelzp. 170-196°
c ³ 37-44		Schmelzp. 71-87°	
d ¹ 56-62	E ² = 10 Grm.	h ² 220-221°	Schmelzp. 210-220°
d ² 75-80°		Schmelzp. 80-98°	
d ³ 75-78	F ² = 7 Grm.	Flüssiges Product	
d ⁴ 71-76		Schmelzp. 71-87°	Im Ganzen 93 Grm.
e ¹ 72-82	G ² = 8 Grm.	Verlust 7 Grm.	
e ² 77-86		Schmelzp. 71-87°	
f ¹ 79-87	H ² = 7 Grm.		
e ³ 85-98°		Schmelzp. 80-98°	
f ² 84-91	I ² = 7 Grm.		
f ³ 80-89		Schmelzp. 80-98°	
f ⁴ 86-92	J ² = 7 Grm.		
f ⁵ 85-91		Schmelzp. 80-98°	
g ¹ 83-91	K ² = 7 Grm.		
g ² 84-92		Schmelzp. 80-98°	

3.

Portion B²: mit kaltem Alkohol b¹: Schmelzp. 28-30°

ebenso b²:

mit warmem Alkohol b³: 49-56°

Portion A ¹ : mit kaltem Alkohol	Schmelzp.	28-31°
Portion A ² : mit lauwarmem Alkohol	"	40-58°
Portion A ³ : mit heißem Alkohol	"	74-78°
Portion D ¹ : mit kaltem Alkohol	"	55-86°
Portion D ² : mit kochendem Alkohol	"	78-80°
Portion E ¹ : mit kaltem Alkohol	"	79-92°
Portion E ² : mit warmem Alkohol	"	82-84°
Portion E ³ : mit kochendem Alkohol	"	114-125°
Portion F ¹ : mit lauem Alkohol	"	82-86°
Portion F ² : ebenso	"	82-84°
Portion F ³ : mit kochendem Alkohol	"	84-110°
Portion F ⁴ : mit kochendem Alkohol	"	175-185°
Portion F ⁵ : mit Alkohol und Benzol	"	165-192°
Portion G ¹ : mit warmem Alkohol	"	80-105°
Portion G ² : ebenso	"	100-140°
Portion G ³ : mit kochendem Alkohol	"	158-182°
Portion G ⁴ : ebenso	"	195-208°
Portion G ⁵ : Rückstand	"	200-206°
Portion H ¹ : mit kochendem Alkohol	"	145-166°
Portion H ² : Rückstand	"	213-218°

Nun wurden vereinigt die Portionen :

Schmelzp.		Schmelzp.			
A ¹ 28-33°	A ³ = 36 Grm.	f ⁴ 175-185°	E ³ = 32 Grm.		
b ¹ 28-30		f ⁵ 165-192			
b ² 80-33		g ³ 158-182			
c ¹ 28-31	Schmelzp. 28-33°	h ¹ 145-166	Schmelzp. 145-192°		
c ² 40-58°		g ⁴ 195-208°			
b ³ 49-56	B ³ = 5 Grm.	g ⁵ 200-206	Schmelzp. 195-206°		
c ³ 74-78°		h ² 213-218°			
d ² 78-80	A C ³ = 16 Grm.	Flüssiges Product			
e ² 82-84					
f ¹ 82-86					
f ² 82-84	Schmelzp. 74-86°	Im Ganzen			
d ¹ 55-86°					
e ¹ 79-92					
e ³ 114-125	D ³ = 5 Grm.	Verlust			
f ³ 84-110					
g ¹ 80-105					
g ² 100-140	Schmelzp. 55-140°	Portion B ¹ : mit kaltem Alkohol			
Portion B ² : mit kaltem Alkohol					
Portion B ³ : mit kaltem Alkohol					
Portion B ⁴ : mit kaltem Alkohol		Portion E ¹ : mit kaltem Alkohol			
Portion B ⁵ : mit kaltem Alkohol					
Portion B ⁶ : mit kaltem Alkohol					
Portion B ⁷ : mit kaltem Alkohol		Portion E ² : mit warmem Alkohol			
Portion B ⁸ : mit kaltem Alkohol					
Portion B ⁹ : mit kaltem Alkohol					
Portion B ¹⁰ : mit kaltem Alkohol		Portion E ³ : mit kochendem Alkohol			
Portion B ¹¹ : mit kaltem Alkohol					
Portion B ¹² : mit kaltem Alkohol					
Portion B ¹³ : mit kaltem Alkohol		Portion E ⁴ : mit kochendem Alkohol			
Portion B ¹⁴ : mit kaltem Alkohol					
Portion B ¹⁵ : mit kaltem Alkohol					

Portion C ² : mit kaltem Alkohol	c ¹ : Schmelzp.	69-75°
" mit warmem Alkohol	"	80-82°
" : 2) ebenso	"	81-82°
Portion C ³ : mit heißem Alkohol	c ⁴ :	82-84°
Portion D ² : mit kaltem Alkohol	d ¹ :	68-77°
" mit warmem Alkohol	d ² :	83-84°
" mit warmem Alkohol	d ³ :	106-125°
" mit kochendem Alkohol	d ⁴ :	142-160°
" mit kochendem Alkohol und Benzol	d ⁵ :	215-220°
Portion E ² : mit warmem Alkohol	e ¹ :	80-106°
" ebenso	e ² :	195-207°
" mit kochendem Alkohol	e ³ :	209-217°
" mit kochendem Alkohol und Benzol	e ⁴ :	214-219°
Portion F ² : mit warmem Alkohol	f ¹ :	185-192°
" mit kochendem Alkohol	f ² :	220-222°
Portion G ² : mit kochendem Alkohol	g ¹ :	218°
" mit heißem Benzol	g ² :	212-221°
" Rückstand	g ³ :	215-219°

Es wurden folgende Portionen vereinigt:

Schmelzp.		Schmelzp.	
b ¹ 30-42°	B ² = 2 Grm.	e ² 195-207°	F ² = 0,5 Grm.
b ² 69-74°		f ¹ 185-192°	Schmelzp. 185-207°
b ³ 70-72°	C ⁴ = 4 Grm.	d ⁵ 215-220°	
b ⁴ 73-79°	Schmelzp. 68-79°	e ³ 209-217°	
c ¹ 69-75°		e ⁴ 214-219°	G ⁴ = 6 Grm.
d ¹ 68-77°		g ¹ 218°	Schmelzp. 209-221°
c ² 80-82°		g ² 212-221°	
c ³ 81-82°	D ⁵ = 15 Grm.	g ³ 215-219°	
c ⁴ 82-84°	Schmelzp. 80-84°		
d ² 83-84°		Ferner A ² = 36 Grm.	
d ³ 106-125°	E ⁴ = 2 Grm.	J ² = 7 Grm.	
d ⁴ 142-160°	Schmelzp. 80-160°	Flüssiges Product	9 Grm.
e ¹ 80-106°		Im Ganzen	81,5 Grm.
		Verlust	6,5 Grm.

5.

Portion B ⁴ : mit kaltem Alkohol	b ¹ : Schmelzp.	34°
ebenso	b ² :	57-64°
Portion C ⁴ : mit kaltem Alkohol	c ¹ :	53-57°
mit warmem Alkohol	c ² :	74-76°
	c ³ :	79-86°
Portion E ⁴ : mit kaltem Alkohol	e ¹ :	74-83°
mit warmem Alkohol	e ² :	86-113°
mit warmem Alkohol	e ³ :	105-129°

Portion G⁴: mit warmem Alkohol Schmelzp. 171-179°
 mit Chloroform g¹: 218-220°
 mit Benzol, Lösung g²: 208-214°
 Krystallisation g³: 223-224°

Vereinigt wurden die Portionen

Schmelzp. Schmelzp.
 A³ 28-33° } A⁵ = 37 Grm. g⁵ 208-214° G⁵ = 1 Grm.
 b¹ 34 } Schmelzp. 28-34° J² 220-222°
 c¹ 53-57 } B⁵ = 1 Grm. g³ 218-220° H⁵ = 11 Grm.
 c² 74-76° } Schmelzp. 53-64° g⁴ 223-224° Schmelzp. 218-224°
 c³ 79-86° } C⁵ = 3 Grm. D⁴ = 15 Grm.
 e¹ 74-83° } Schmelzp. 74-86° Flüssiges Product 9 Grm.
 e² 86-113° } E⁵ = 1 Grm. Im Ganzen 69,5 Grm.
 f¹ 105-129° } Schmelzp. 86-129° Verlust 2 Grm.
 f² 135-207° } F⁵ = 1,5 Grm.
 g¹ 171-179° } Schmelzp. 171-207°

6.

Portion Q⁵: mit warmem Alkohol, Krystalli-
 sation c¹: Schmelzp. 78-80°
 Lösung c²: 82-83°
 ebenso Krystallisation c³: 79-81°
 Lösung c⁴: 83-89°
 Portion E⁵: mit warmem Alkohol, Lösung e¹: 84°
 Krystallisation e²: 142-150°
 ebenso Lösung e³: 88-115°
 Krystallisation e⁴: 174-183°
 Portion F⁵: mit warmem Alkohol, Lösung f¹: 108-119°
 Krystallisation f²: 168-170°
 ebenso Lösung f³: 180-191°
 Krystallisation f⁴: 219-220°
 mit heißem Benzol f⁵: 200-210°

Portion G⁵: mit lauem Alkohol g¹: 208-210°
 mit kochendem Alkohol und Benzol, Lösung g²: 214-219°
 Krystallisation g³: 223-225°

Jetzt waren vorhanden die Portionen:

Schmelzp. Schmelzp.
 A⁵ 28-34° 37 Grm. H⁵ 218-224°
 D⁴ 80-84° } 13 Grm.
 c¹ 78-80 } Schmelzp. 218-225°
 c² 82-85 } Schmelzp. 78-84° Flüssiges Product 9 Grm.
 c³ 79-81 } 77 Grm.

Die anderen Portionen betrugen zusammen kaum mehr als 1 Grm. und könnten deshalb nicht weiter verarbeitet werden.

Als Resultat dieser Untersuchung ergeben sich also nur drei Verbindungen, deren annähernd richtige Schmelzpunkte oben angegeben sind. Ein Körper vom Schmelzpunkt 198° war offenbar in dem Gemisch nicht vorhanden.

Alle diejenigen Antheile, welche anfangs etwa bei dieser Temperatur schmolzen, veränderten bei weiterer Krystallisation den Schmelzpunkt, so dass schließlich nur Spuren von zwischen 100° und 200° schmelzender Substanz vorhanden waren.

Die drei so erhaltenen Körper habe ich durch Destillation und Krystallisation weiter gereinigt, doch glaube ich die Details hier übergangen zu können, da die Hauptfrage davon nicht mehr berührt wird.

Die niedrig schmelzende Verbindung ist Tetrachlorbenzol $C_6Cl_4H_2$, ihr Siedepunkt liegt zwischen 245° und 248° (253° Jungfleisch), der Schmelzpunkt zwischen 27° und 28° (35° Jungfleisch, 33° Otto). Ihre Reinheit wurde durch folgende Analysen dargethan:

I. 0,2874 Grm. Substanz gaben beim Glühen mit CaO u. s. w. 0,6313 AgCl.

II. 0,2030 Grm. Substanz gaben beim Glühen mit CaO u. s. w. 0,5295 AgCl und 0,0078 Ag.

	Berechnet	Gefunden	
	für $C_6Cl_4H_2$	I.	II.
Cl	65,73	65,80	65,83.

Die zweite Verbindung ist Pentachlorbenzol C_6Cl_5H , dessen Schmelzpunkt 85° – 86° ist (84° Jungfleisch, 85° Otto), dessen Siedepunkt bei 275° bis 277° (272° Jungfleisch) gefunden wurde. Auch hier lasse ich zwei Chlorbestimmungen folgen:

I. 0,1951 Grm. Substanz gaben 0,5600 AgCl.

II. 0,2217 Grm. Substanz gaben 0,6315 AgCl.

	Berechnet	Gefunden	
	für C_6Cl_5H	I.	II.
Cl	70,85	71,04	70,46.

Die dritte Verbindung endlich ist Hexachlorbenzol, dessen Schmelzpunkt bei 225° (226° Jungfleisch) liegt. Eine Chlorbestimmung gab folgende Zahlen:

I. Angewendet 0,2239 Grm. Substanz, gefunden 0,6738 AgCl und 0,0037 Ag.

Berechnet für C_6Cl_6	Gefunden
74,74	75,62

Durch diese Untersuchung glaube ich die oben aufgestellte Behauptung bewiesen zu haben. Ich darf wohl dabei noch hinzusetzen, wie unwahrscheinlich es ist, daß durch die kleinen Abweichungen, die ich mir von Jungfleisch'scher Methode gestattete, gerade der eine Körper nicht entstehen soll, während die übrigen gebildet werden, so daß die beschriebenen Versuche schon Anlaß zu begründeten Zweifeln an der Richtigkeit von Otto's und Jungfleisch's Angaben sind, Zweifel, die durch das Folgende sehr bestärkt werden.

b. Durch die Güte der Herren Prof. Hofmann und Limpricht habe ich mir zwei Präparate von sogenanntem hochschmelzendem Pentachlorbenzol verschafft, welche von Otto dargestellt worden waren und von denen sich das eine in der Greifswalder Sammlung befand, das andere von Herrn Otto an Herrn A. W. Hofmann zum Zweck einer Dampfdichtebestimmung gesandt worden war. Es ist klar, daß namentlich dieses als chemisch rein betrachtet wurde und daß eine nähere Untersuchung desselben Aufschluß über das, was Otto und Ostrop hochschmelzendes Pentachlorbenzol nannten, geben mußte.

Das Präparat wog etwa 2 Grm.; es bestand aus kleinen verfilzten Nadeln, deren Schmelzpunkt von mir zu 208° bis 223° gefunden wurde. Zwei Chlorbestimmungen ergaben folgende Zahlen:

I. 0,1163 Grm. Substanz lieferten 0,3586 AgCl.

II. 0,1153 Grm. Substanz lieferten 0,3407 AgCl und 0,0034 Ag.

Gefunden		Berechnet
Cl	74,39	74,05
		74,74

Etwa 1 Grm. dieses Präparats behandelte ich mit ungenügenden Mengen von kochendem Alkohol. Aus der Lösung wurden die beim Erkalten anschießenden Krystalle A¹ entfernt und der in der Mutterlauge vorhandene Alkohol verdunstet, wodurch Spuren eines Rückstandes A² erhalten wurden. Das in Alkohol Ungelöste wurde aus heißem Benzol krystallisiert, wobei auch wieder die sofort entstandenen Krystalle A² von den aus der Mutterlauge gewonnenen A³ getrennt wurden. Die Schmelzpunktsbestimmungen der vier Portionen ergaben:

	Schmelzp.
A ¹	222-224°
A ²	210-222
A ³	218-221
A ⁴	224-225

Hierdurch ist nachgewiesen, daß dieses Präparat fast reines Hexachlorbenzol war und keine Spur einer bei 198° schmelzenden Verbindung enthielt.

Das Greifswalder Präparat, das kaum 0,5 Grm. wog, hatte den Schmelzpunkt 224° bis 225°, ist also reines Hexachlorbenzol.

Damit ist die Unrichtigkeit der Otto'schen Angaben dargethan und die sub b aufgestellte Behauptung bewiesen.

c. Nachdem ich meine ersten auf Versuche gegründeten Zweifel an der Existenz des hochschmelzenden Pentachlorbenzols öffentlich ausgesprochen hatte *), erschien eine Erwiderung von Jungfleisch **), worin er seine früheren Angaben aufrecht erhält, die Beweiskraft meiner Versuche in Zweifel zieht und die baldige Beschreibung von Derivaten des

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 5, 789.

**) Bulletin soc. chim. [2] 19, 531.

hochschmelzenden Pentachlorbenzols zu geben verspricht. Ich habe mich darauf persönlich an ihn gewandt und ihn um ein Paragraf seines Pentachlorbenzols gebeten. Ich erhielt nach einiger Zeit Antwort, in welcher es u. A. heisst: „Aussitôt votre note parue, j'ai voulu résoudre définitivement la question soulevée et bien que fort préoccupé d'autres recherches qui m'intéressent vivement, j'ai institué quelques expériences qui sans compromettre mon produit, me permettront j'espère de reconnaître qui de nous deux est dans l'erreur. Vers la seconde moitié de ce mois, je serai en mesure de vous envoyer le corps en question.“

Dieser Brief datirt vom 2. Februar 1873. Bis heute aber habe ich noch nichts erhalten. Soll ich da nicht zum Schluss berechtigt sein, dass es Jungfleiss oh unmöglich war sein Vorhaben auszuführen, weil er durch die erwähnten Versuche sich überzeugete, dass der als Pentachlorbenzol bezeichnete Körper nicht homogen war? So komme ich denn zum Schluss, dass nur *Ein* Pentachlorbenzol existirt, wodurch die letzte Thatsache gegen die Annahme der Gleichwerthigkeit der Benzolwasserstoffe aus dem Wege geräumt ist und diese als Grundlage weiterer Betrachtungen benutzt werden kann.

II. Anzahl isomerer Bisubstitutionsderivate.

Als Consequenz der Ansichten über die Bindungsweise der Atome im Benzol, welcher K e k u l e in seiner bekannten Sechseckformel einen symbolischen Ausdruck verlieh, ergab sich ihm die Annahme dreier isomerer Bisubstitutionsderivate, welche durch eine Reihe von Thatsachen gestützt werden konnte*). Seit jener Zeit ist noch eine grosse Zahl die Ansicht bestätigender Fälle bekannt geworden und nicht eine einzige da-

*) Lehrbuch II, 517.

100 2 Chem. d. Benzol u. Toluol (**

gegen sprechende Thatsache Grund genug, die Richtigkeit der Ansicht anzuerkennen. Immerhin aber darf nicht vergessen werden, dass die Thatsachen nur einen negativen Beweis für diesen Satz enthalten, dass wir eben niemals mehr als drei isomere Bisubstitutionsderivate, oft aber weniger gefunden haben. Es darf daher wohl hier darauf hingewiesen werden, dass ich schon im Jahr 1869 versucht habe einen Theil dieses Satzes zu beweisen und dass ich im Jahre 1872 den vollständigen Beweis angedeutet habe*). Da derselbe nicht die nöthige Beachtung gefunden zu haben scheint, so erlaube ich mir diesen Beweis hier vollständig zu geben. Carstamjer**) hat gezeigt, dass das aus Thymol durch Behandlung mit Braunstein und Schwefelsäure entstehende Thymochinon durch Brom und Kali in ein Oxythymochinon übergeführt werden kann. Identisch mit diesem ist aber ein Oxythymochinon, das aus Thymol durch Ueberführung in Diamidothymol und Oxydation des letzteren entsteht. Im ersten Falle wird die OH-Gruppe des Thymols zur Bildung der Chinsäure verwendet und später eine neue OH-Gruppe eingeführt, im zweiten Fall wird die OH-Gruppe des Thymols zur OH-Gruppe im Oxythymochinon. Dieselbe substituirt also in der Verbindung verschiedener Herkunft verschiedene aber correspondirende Wasserstoffatome und zwar stehen diese zwei Wasserstoffatome symmetrisch sowohl gegen den H der durch Methyl als den, der durch Propyl vertreten ist. Um den weiteren Theil der Beweisführung zu erleichtern führe ich für die sechs Wasserstoffatome des Benzols die Buchstaben a b c d e f ein. Im Thymol stehe das Methyl in a, das Propyl in b, das OH in c, so dass das nach der zuerst erwähnten Methode dargestellte Oxythymochinon die Bezeichnung

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **5**, 892.

) Journal für prakt. Chemie **3, 50.

erhält. Bei dem aus Diamidothymol gewonnenen Oxythymochinon steht das OH in c.

Die Chinonsauerstoffe können stehen: entweder 1) in d und e oder 2) in d und f) oder 3) in e und f.

Im ersten Fall wird die Formel

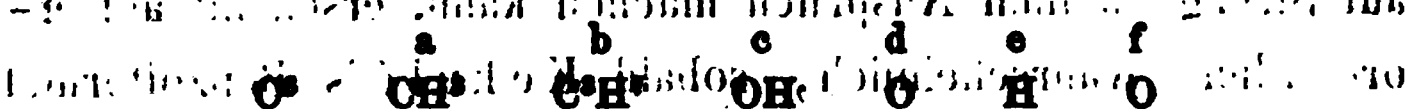
$$\begin{array}{ccccccc} \text{C}^a & \text{CH}^b & \text{C}^c\text{H}^d & \text{O} & \text{OH} & \text{O} & \text{H}^f \\ | & | & | & | & | & | & | \\ \text{---} & \text{---} & \text{---} & \text{---} & \text{---} & \text{---} & \text{---} \end{array}$$

 Dann muß aber c und d nicht nur wie oben schon hervorgehoben symmetrisch gegen a und b liegen, sondern auch gegen e und f. Es existieren dann also zwei Wasserstoffatome im Benzol, die gegen die vier andern symmetrisch liegen. Wegen der Gleichwerthigkeit der Benzolwasserstoffe müssen aber mindestens drei Paare solcher Wasserstoffatome vorhanden sein, was zu folgenden Gleichungen führt:

$$\begin{array}{lll} ac = bc & ca = da & ea = fa \\ ad = bd & cb = db & eb = fb \\ ae = be & ce = de & ea = fe \\ af = bf & cf = df & ed = fd^*) \end{array}$$

Da mithin $ac = ad$ und $ae = af$, so giebt es nur die drei Substitutionsproducte ab, ac und ae.**).

Im zweiten Fall müßte die Bezeichnung für das Oxythymochinon



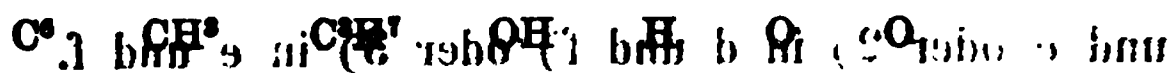
werden und es müssen wegen der Identität der Verbindung

*) Die Gleichung $ac = bc$ drückt aus, daß das Substitutionsproduct $\text{C}^6\text{H}^4\text{XY}$, wo X und Y an den Stellen a und c stehen identisch mit dem Körper derselben Formel, bei dem X und Y bei b und e stehen.

**) Dieser Fall scheint mir übrigens unwahrscheinlich, denn er führt zu höchst eigenthümlichen Consequenzen bei Trisubstitutionsproducten. Würde man bei der Darstellung eines solchen von dem Bisubstitutionsderivat ab ausgehen, so wäre nur eine Form für höher substituirte Producte möglich, da e d e und f symmetrisch zu a und b liegen sollen.

mit der obigen sowohl c und d, als auch e und f symmetrisch gegen a und b liegen, wodurch der Beweis, dass nur drei Bisubstitutionsderivate möglich sind, geliefert ist.

Im dritten Fall endlich erhalten wir HO als Ersatz für



Es müssen dann die drei Plätze c, d und f symmetrisch gegen die drei Plätze a, b und e liegen. Man hat also $ac = ad = af$ und nur die drei Substitutionsderivate ab, ac und ae *).

Dann muss aber c und d nicht nur gleich sein, sondern auch e und f.

III. Ortsbestimmungen in aromatischen Verbindungen.

In der schon oben citirten Abhandlung hat Kekulé seine Ansichten über die Stellung der Bromatome in den Brombenzolen dargelegt **). Er ging dabei von gewissen elektrochemischen Vorstellungen aus, die namentlich von Baeyer und bekämpft wurden und jetzt wohl auch von Kekulé verlassen sind, so dass ich auf dieselben hier nicht weiter Rücksicht zu nehmen brauche.

Ein zweiter Versuch zur Ortsbestimmung rührt von Baeyer †) her. Derselbe hat durch eine sehr elegante Hypothese das Mesitylen als symmetrisches (1. 3. 5.) Trimethylbenzol ansprechen zu dürfen geglaubt. Seine Schlussfolgerung, die auf Strenge keinen Anspruch machen kann, erscheint außerordentlich wahrscheinlich, sobald Kekulé's Benzolformel anerkannt wird. Wenn diese aber, wie hier geschieht, noch nicht als feststehend angesehen wird, so lässt sich aus der

Annahme der Symmetrie des Mesitylens ableiten, dass es ein symmetrisches (1. 3. 5.) Trimethylbenzol ist.

*) Dieser Fall scheint mir übrigens unmöglich, denn ich glaube, ohne es jetzt allgemein beweisen zu können, dass dann stets auch $ab = ae$ wird, wodurch sich die Zahl der isomeren Bisubstitutionsderivate auf zwei reducirt. Ich werde daher diesen Fall später nicht berücksichtigen.

**) Diese Annalen 1837, 174.

***). Dasselbst, Suppl. 5, 84.

†) Dasselbst 140, 306.

Bildung des Mesitylens aus Aceton kein sicherer Schluss über die Stellung der CH_3 -Gruppen in dem ersteren ziehen. Weiter unten soll von einer Auffassung der Acetoncondensation die Rede sein, die allerdings weniger elegant ist, als die Baeyer'sche, deren Zulässigkeit aber deshalb doch wohl nicht bestritten werden kann.

Die Folgerungen, welche Gräbe *) aus seinen Untersuchungen über Naphtochinone in Bezug auf die Formel des Naphtalins zog, sind geistvoll und scheinen auf den ersten Blick kaum zu widerlegen. Unangreifbar ist auch wohl die Ansicht, wonach das Naphtalin aus zwei Benzolgruppen besteht mit zwei diesen gemeinsamen Kohlenstoffatomen. Dafs aber diese zwei Kohlenstoffatome direct mit einander verbunden seien, dafür kann man höchstens Wahrscheinlichkeitsgründe beibringen, so dafs also die Annahmen, Phtalsäure sei 1,2 und Isophtalsäure 1,3, so allgemein sie auch adoptirt wurden, durchaus nicht bewiesen sind.

Gräbe's Ansichten über die Stellung der O-Atome in den Chinonen waren auf unklare Vorstellungen gegründet und sind heute noch ziemlich allgemein aufgegeben.

Für bewiesen halte ich die Stellung der Paraoxybenzoësäure, also auch der Terephtalsäure als 1,4-Derivat des Benzols, denn es ist absichtlich nicht wie üblich in Benzolschema zu Grund gelegt, vielmehr zunächst auseinander gesetzt worden, welchen Sinn der Beziehung 1,4 zuzulegen ist. Es soll darunter die Lage zweier Wasserstoffatome im Benzol verstanden werden, die nur Einmal vorkommt und oben mit a b bezeichnet ist, während dort gezeigt wurde, dafs

$$1:3 = 1:5 \text{ und } 1:2 = 1:6$$

die übrigen möglichen Stellungen paarweise identisch sind. Dafs nun in der Paraoxybenzoësäure OH und CO_2H zwei in

*) Diese Annahme ist in den Annalen 1831, 1832, 1833, 1834, 1835, 1836, 1837, 1838, 1839, 1840, 1841, 1842, 1843, 1844, 1845, 1846, 1847, 1848, 1849, 1850, 1851, 1852, 1853, 1854, 1855, 1856, 1857, 1858, 1859, 1860, 1861, 1862, 1863, 1864, 1865, 1866, 1867, 1868, 1869, 1870, 1871, 1872, 1873, 1874, 1875, 1876, 1877, 1878, 1879, 1880, 1881, 1882, 1883, 1884, 1885, 1886, 1887, 1888, 1889, 1890, 1891, 1892, 1893, 1894, 1895, 1896, 1897, 1898, 1899, 1900, 1901, 1902, 1903, 1904, 1905, 1906, 1907, 1908, 1909, 1910, 1911, 1912, 1913, 1914, 1915, 1916, 1917, 1918, 1919, 1920, 1921, 1922, 1923, 1924, 1925, 1926, 1927, 1928, 1929, 1930, 1931, 1932, 1933, 1934, 1935, 1936, 1937, 1938, 1939, 1940, 1941, 1942, 1943, 1944, 1945, 1946, 1947, 1948, 1949, 1950, 1951, 1952, 1953, 1954, 1955, 1956, 1957, 1958, 1959, 1960, 1961, 1962, 1963, 1964, 1965, 1966, 1967, 1968, 1969, 1970, 1971, 1972, 1973, 1974, 1975, 1976, 1977, 1978, 1979, 1980, 1981, 1982, 1983, 1984, 1985, 1986, 1987, 1988, 1989, 1990, 1991, 1992, 1993, 1994, 1995, 1996, 1997, 1998, 1999, 2000, 2001, 2002, 2003, 2004, 2005, 2006, 2007, 2008, 2009, 2010, 2011, 2012, 2013, 2014, 2015, 2016, 2017, 2018, 2019, 2020, 2021, 2022, 2023, 2024, 2025, 2026, 2027, 2028, 2029, 2030, 2031, 2032, 2033, 2034, 2035, 2036, 2037, 2038, 2039, 2040, 2041, 2042, 2043, 2044, 2045, 2046, 2047, 2048, 2049, 2050, 2051, 2052, 2053, 2054, 2055, 2056, 2057, 2058, 2059, 2060, 2061, 2062, 2063, 2064, 2065, 2066, 2067, 2068, 2069, 2070, 2071, 2072, 2073, 2074, 2075, 2076, 2077, 2078, 2079, 2080, 2081, 2082, 2083, 2084, 2085, 2086, 2087, 2088, 2089, 2090, 2091, 2092, 2093, 2094, 2095, 2096, 2097, 2098, 2099, 2100, 2101, 2102, 2103, 2104, 2105, 2106, 2107, 2108, 2109, 2110, 2111, 2112, 2113, 2114, 2115, 2116, 2117, 2118, 2119, 2120, 2121, 2122, 2123, 2124, 2125, 2126, 2127, 2128, 2129, 2130, 2131, 2132, 2133, 2134, 2135, 2136, 2137, 2138, 2139, 2140, 2141, 2142, 2143, 2144, 2145, 2146, 2147, 2148, 2149, 2150, 2151, 2152, 2153, 2154, 2155, 2156, 2157, 2158, 2159, 2160, 2161, 2162, 2163, 2164, 2165, 2166, 2167, 2168, 2169, 2170, 2171, 2172, 2173, 2174, 2175, 2176, 2177, 2178, 2179, 2180, 2181, 2182, 2183, 2184, 2185, 2186, 2187, 2188, 2189, 2190, 2191, 2192, 2193, 2194, 2195, 2196, 2197, 2198, 2199, 2200, 2201, 2202, 2203, 2204, 2205, 2206, 2207, 2208, 2209, 2210, 2211, 2212, 2213, 2214, 2215, 2216, 2217, 2218, 2219, 2220, 2221, 2222, 2223, 2224, 2225, 2226, 2227, 2228, 2229, 2230, 2231, 2232, 2233, 2234, 2235, 2236, 2237, 2238, 2239, 2240, 2241, 2242, 2243, 2244, 2245, 2246, 2247, 2248, 2249, 2250, 2251, 2252, 2253, 2254, 2255, 2256, 2257, 2258, 2259, 2260, 2261, 2262, 2263, 2264, 2265, 2266, 2267, 2268, 2269, 2270, 2271, 2272, 2273, 2274, 2275, 2276, 2277, 2278, 2279, 2280, 2281, 2282, 2283, 2284, 2285, 2286, 2287, 2288, 2289, 2290, 2291, 2292, 2293, 2294, 2295, 2296, 2297, 2298, 2299, 2300, 2301, 2302, 2303, 2304, 2305, 2306, 2307, 2308, 2309, 2310, 2311, 2312, 2313, 2314, 2315, 2316, 2317, 2318, 2319, 2320, 2321, 2322, 2323, 2324, 2325, 2326, 2327, 2328, 2329, 2330, 2331, 2332, 2333, 2334, 2335, 2336, 2337, 2338, 2339, 2340, 2341, 2342, 2343, 2344, 2345, 2346, 2347, 2348, 2349, 2350, 2351, 2352, 2353, 2354, 2355, 2356, 2357, 2358, 2359, 2360, 2361, 2362, 2363, 2364, 2365, 2366, 2367, 2368, 2369, 2370, 2371, 2372, 2373, 2374, 2375, 2376, 2377, 2378, 2379, 2380, 2381, 2382, 2383, 2384, 2385, 2386, 2387, 2388, 2389, 2390, 2391, 2392, 2393, 2394, 2395, 2396, 2397, 2398, 2399, 2400, 2401, 2402, 2403, 2404, 2405, 2406, 2407, 2408, 2409, 2410, 2411, 2412, 2413, 2414, 2415, 2416, 2417, 2418, 2419, 2420, 2421, 2422, 2423, 2424, 2425, 2426, 2427, 2428, 2429, 2430, 2431, 2432, 2433, 2434, 2435, 2436, 2437, 2438, 2439, 2440, 2441, 2442, 2443, 2444, 2445, 2446, 2447, 2448, 2449, 2450, 2451, 2452, 2453, 2454, 2455, 2456, 2457, 2458, 2459, 2460, 2461, 2462, 2463, 2464, 2465, 2466, 2467, 2468, 2469, 2470, 2471, 2472, 2473, 2474, 2475, 2476, 2477, 2478, 2479, 2480, 2481, 2482, 2483, 2484, 2485, 2486, 2487, 2488, 2489, 2490, 2491, 2492, 2493, 2494, 2495, 2496, 2497, 2498, 2499, 2500, 2501, 2502, 2503, 2504, 2505, 2506, 2507, 2508, 2509, 2510, 2511, 2512, 2513, 2514, 2515, 2516, 2517, 2518, 2519, 2520, 2521, 2522, 2523, 2524, 2525, 2526, 2527, 2528, 2529, 2530, 2531, 2532, 2533, 2534, 2535, 2536, 2537, 2538, 2539, 2540, 2541, 2542, 2543, 2544, 2545, 2546, 2547, 2548, 2549, 2550, 2551, 2552, 2553, 2554, 2555, 2556, 2557, 2558, 2559, 2560, 2561, 2562, 2563, 2564, 2565, 2566, 2567, 2568, 2569, 2570, 2571, 2572, 2573, 2574, 2575, 2576, 2577, 2578, 2579, 2580, 2581, 2582, 2583, 2584, 2585, 2586, 2587, 2588, 2589, 2590, 2591, 2592, 2593, 2594, 2595, 2596, 2597, 2598, 2599, 2600, 2601, 2602, 2603, 2604, 2605, 2606, 2607, 2608, 2609, 2610, 2611, 2612, 2613, 2614, 2615, 2616, 2617, 2618, 2619, 2620, 2621, 2622, 2623, 2624, 2625, 2626, 2627, 2628, 2629, 2630, 2631, 2632, 2633, 2634, 2635, 2636, 2637, 2638, 2639, 2640, 2641, 2642, 2643, 2644, 2645, 2646, 2647, 2648, 2649, 2650, 2651, 2652, 2653, 2654, 2655, 2656, 2657, 2658, 2659, 2660, 2661, 2662, 2663, 2664, 2665, 2666, 2667, 2668, 2669, 2670, 2671, 2672, 2673, 2674, 2675, 2676, 2677, 2678, 2679, 2680, 2681, 2682, 2683, 2684, 2685, 2686, 2687, 2688, 2689, 2690, 2691, 2692, 2693, 2694, 2695, 2696, 2697, 2698, 2699, 2700, 2701, 2702, 2703, 2704, 2705, 2706, 2707, 2708, 2709, 2710, 2711, 2712, 2713, 2714, 2715, 2716, 2717, 2718, 2719, 2720, 2721, 2722, 2723, 2724, 2725, 2726, 2727, 2728, 2729, 2730, 2731, 2732, 2733, 2734, 2735, 2736, 2737, 2738, 2739, 2740, 2741, 2742, 2743, 2744, 2745, 2746, 2747, 2748, 2749, 2750, 2751, 2752, 2753, 2754, 2755, 2756, 2757, 2758, 2759, 2760, 2761, 2762, 2763, 2764, 2765, 2766, 2767, 2768, 2769, 2770, 2771, 2772, 2773, 2774, 2775, 2776, 2777, 2778, 2779, 2780, 2781, 2782, 2783, 2784, 2785, 2786, 2787, 2788, 2789, 2790, 2791, 2792, 2793, 2794, 2795, 2796, 2797, 2798, 2799, 2800, 2801, 2802, 2803, 2804, 2805, 2806, 2807, 2808, 2809, 2810, 2811, 2812, 2813, 2814, 2815, 2816, 2817, 2818, 2819, 2820, 2821, 2822, 2823, 2824, 2825, 2826, 2827, 2828, 2829, 2830, 2831, 2832, 2833, 2834, 2835, 2836, 2837, 2838, 2839, 2840, 2841, 2842, 2843, 2844, 2845, 2846, 2847, 2848, 2849, 2850, 2851, 2852, 2853, 2854, 2855, 2856, 2857, 2858, 2859, 2860, 2861, 2862, 2863, 2864, 2865, 2866, 2867, 2868, 2869, 2870, 2871, 2872, 2873, 2874, 2875, 2876, 2877, 2878, 2879, 2880, 2881, 2882, 2883, 2884, 2885, 2886, 2887, 2888, 2889, 2890, 2891, 2892, 2893, 2894, 2895, 2896, 2897, 2898, 2899, 2900, 2901, 2902, 2903, 2904, 2905, 2906, 2907, 2908, 2909, 2910, 2911, 2912, 2913, 2914, 2915, 2916, 2917, 2918, 2919, 2920, 2921, 2922, 2923, 2924, 2925, 2926, 2927, 2928, 2929, 2930, 2931, 2932, 2933, 2934, 2935, 2936, 2937, 2938, 2939, 2940, 2941, 2942, 2943, 2944, 2945, 2946, 2947, 2948, 2949, 2950, 2951, 2952, 2953, 2954, 2955, 2956, 2957, 2958, 2959, 2960, 2961, 2962, 2963, 2964, 2965, 2966, 2967, 2968, 2969, 2970, 2971, 2972, 2973, 2974, 2975, 2976, 2977, 2978, 2979, 2980, 2981, 2982, 2983, 2984, 2985, 2986, 2987, 2988, 2989, 2990, 2991, 2992, 2993, 2994, 2995, 2996, 2997, 2998, 2999, 3000, 3001, 3002, 3003, 3004, 3005, 3006, 3007, 3008, 3009, 3010, 3011, 3012, 3013, 3014, 3015, 3016, 3017, 3018, 3019, 3020, 3021, 3022, 3023, 3024, 3025, 3026, 3027, 3028, 3029, 3030, 3031, 3032, 3033, 3034, 3035, 3036, 3037, 3038, 3039, 3040, 3041, 3042, 3043, 3044, 3045, 3046, 3047, 3048, 3049, 3050, 3051, 3052, 3053, 3054, 3055, 3056, 3057, 3058, 3059, 3060, 3061, 3062, 3063, 3064, 3065, 3066, 3067, 3068, 3069, 3070, 3071, 3072, 3073, 3074, 3075, 3076, 3077, 3078, 3079, 3080, 3081, 3082, 3083, 3084, 3085, 3086, 3087, 3088, 3089, 3090, 3091, 3092, 3093, 3094, 3095, 3096, 3097, 3098, 3099, 3100, 3101, 3102, 3103, 3104, 3105, 3106, 3107, 3108, 3109, 3110, 3111, 3112, 3113, 3114, 3115, 3116, 3117, 3118, 3119, 3120, 3121, 3122, 3123, 3124, 3125, 3126, 3127, 3128, 3129, 3130, 3131, 3132, 3133, 3134, 3135, 3136, 3137, 3138, 3139, 3140, 3141, 3142, 3143, 3144, 3145, 3146, 3147, 3148, 3149, 3150, 3151, 3152, 3153, 3154, 3155, 3156, 3157, 3158, 3159, 3160, 3161, 3162, 3163, 3164, 3165, 3166, 3167, 3168, 3169, 3170, 3171, 3172, 3173, 3174, 3175, 3176, 3177, 3178, 3179, 3180, 3181, 3182, 3183, 3184, 3185, 3186, 3187, 3188, 3189, 3190, 3191, 3192, 3193, 3194, 3195, 3196, 3197, 3198, 3199, 3200, 3201, 3202, 3203, 3204, 3205, 3206, 3207, 3208, 3209, 3210, 3211, 3212, 3213, 3214, 3215, 3216, 3217, 3218, 3219, 3220, 3221, 3222, 3223, 3224, 3225, 3226, 3227, 3228, 3229, 3230, 3231, 3232, 3233, 3234, 3235, 3236, 3237, 3238, 3239, 3240, 3241, 3242, 3243, 3244, 3245, 3246, 3247, 3248, 3249, 3250, 3251, 3252, 3253, 3254, 3255, 3256, 3257, 3258, 3259, 3260, 3261, 3262, 3263, 3264, 3265, 3266, 3267, 3268, 3269, 3270, 3271, 3272, 3273, 3274, 3275, 3276, 3277, 3278, 3279, 3280, 3281, 3282, 3283, 3284, 3285, 3286, 3287, 3288, 3289, 3290, 3291, 3292, 3293, 3294, 3295, 3296, 3297, 3298, 3299, 3300, 3301, 3302, 3303, 3304, 3305, 3306, 3307, 3308, 3309, 3310, 3311, 3312, 3313, 3314, 3315, 3316, 3317, 3318, 3319, 3320, 3321, 3322, 3323, 3324, 3325, 3326, 3327, 3328, 3329, 3330, 3331, 3332, 3333, 3334, 3335, 3336, 3337, 3338, 3339, 3340, 3341, 3342, 3343, 3344, 3345, 3346, 3347, 3348, 3349, 3350, 3351, 3352, 3353, 3354, 3355, 3356, 3357, 3358, 3359, 3360, 3361, 3362, 3363, 3364, 3365, 3366, 3367, 3368, 3369, 3370, 3371, 3372, 3373, 3374, 3375, 3376, 3377, 3378, 3379, 3380, 3381, 3382, 3383, 3384, 3385, 3386, 3387, 3388, 3389, 3390, 3391, 3392, 3393, 3394, 3395, 3396, 3397, 3398, 3399, 3400, 3401, 3402, 3403, 3404, 3405, 3406, 3407, 3408, 3409, 3410, 3411, 3412, 3413, 3414, 3415, 3416, 3417, 3418, 3419, 3420, 3421, 3422, 3423, 3424, 3425, 3426, 3427, 3428, 3429, 3430, 3431, 3432, 3433, 3434, 3435, 3436, 3437, 3438, 3439, 3440, 3441, 3442, 3443, 3444, 3445, 3446, 3447, 3448, 3449, 3450, 3451, 3452, 3453, 3454, 3455, 3456, 3457, 3458, 3459, 3460, 3461, 3462, 3463, 3464, 3465, 3466, 3467, 3468, 3469, 3470, 3471, 3472, 3473, 3474, 3475, 3476, 3477, 3478, 3479, 3480, 3481, 3482, 3483, 3484, 3485, 3486, 3487, 3488, 3489, 3490, 3491, 3492, 3493, 3494, 3495, 3496, 3497, 3498, 3499, 3500, 3501, 3502, 3503, 3504, 3505, 3506, 3507, 3508, 3509, 3510, 3511, 3512, 3513, 3514, 3515, 3516, 3517, 3518, 3519, 3520, 3521, 3522, 3523, 3524, 3525, 3526, 3527, 3528, 3529, 3530, 3531, 3532, 3533, 3534, 3535, 3536, 3537, 3538, 3539, 3540, 3541, 3542, 3543, 3544, 3545, 3546, 3547, 3548, 3549, 3550, 3551, 3552, 3553, 3554, 3555, 3556, 3557, 3558, 3559, 3560, 3561, 3562, 3563, 3564, 3565, 3566, 3567, 3568, 3569, 3570, 3571, 3572, 3573, 3574, 3575, 3576, 3577, 3578, 3579, 3580, 3581, 3582, 3583, 3584, 3585, 3586, 3587, 3588, 3589, 3590, 3591, 3592, 3593, 3594, 3595, 3596, 3597, 3598, 3599, 3600, 3601, 3602, 3603, 3604, 3605, 3606, 3607, 3608, 3609, 3610, 3611, 3612, 3613, 3614, 3615, 3616, 3617, 3618, 3619, 3620, 3621, 3622, 3623, 3624, 3625, 3626, 3627, 3628, 3629, 3630, 3631, 3632, 3633, 3634, 3635, 3636, 3637, 3638, 3639, 3640, 3641, 3642, 3643, 3644, 3645, 3646, 3647, 3648, 3649, 3650, 3651, 3652, 3653, 3654, 3655, 3656, 3657, 3658, 3659, 3660, 3661, 3662, 3663, 3664, 3665, 3666, 3667, 3668, 3669, 3670, 3671, 3672, 3673, 3674, 3675, 3676, 3677, 3678, 3679, 3680, 3681, 3682, 3683, 3684, 3685, 3686, 3687, 3688, 3689, 3690, 3691, 3692, 3693, 3694, 3695, 3696, 3697, 3698, 3699, 3700, 3701, 3702, 3703, 3704, 3705, 3706, 3707, 3708, 3709, 3710, 3711, 3712, 3713, 3714, 3715, 3716, 3717, 3718, 3719, 3720, 3721, 3722, 3723, 3724, 3725, 3726, 3727, 3728, 3729, 3730, 3731, 3732, 3733, 3734, 3735, 3736, 3737, 3738, 3739, 3740, 3741, 3742, 3743, 3744, 3745, 3746, 3747, 3748, 3749, 3750, 3751, 3752, 3753, 3754, 3755, 3756, 3757, 3758, 3759, 3760, 3761, 3762, 3763, 3764, 3765, 3766, 3767,

dieser 1:4 Stellung befindliche Wasserstoffatome vertreten, habe ich 1869 *) aus den oben citirten Versuchen von Hübner und Petermann gefolgert und ich ebenso wie Andere **) halten diesen Nachweis für unangreifbar, immer vorausgesetzt, daß keine Umlagerung innerhalb des Moleculs stattfindet.

Auch die kürzlich von Wurster ***) gegebenen Gründe, daß das Dinärobenzol keine Para (1:4) Verbindung sei, lassen sich nicht bestreiten. Dagegen bleibt meiner Ansicht nach die Frage noch offen, ob dasselbe der Ortho- oder der Meta-reihe zugehört.

IV. Benzolformeln.

Die Gleichwerthigkeit der sechs H-Atome und die Bildung des Benzols aus Acetylen sind als hinreichende Gründe für die Annahme zu betrachten, wonach das Benzol aus 6 CH-Gruppen besteht. Zur Bindung derselben bleiben jedem C-Atom drei Valenzen, die mindestens auf zwei, höchstens auf drei andere C-Atome vertheilt sein können. Je nach der Hypothese, die in dieser Beziehung gemacht wird, entstehen verschiedene Benzolformeln. Kekulé hat 1866 †) der ersten Hypothese den Vorzug gegeben und damals nur diese discutirt ††).

Im Jahre 1872 hat er mitgetheilt, daß er gleich anfangs mehrere Möglichkeiten ins Auge gefaßt, unter diesen aber der bekannten Sechseckformel den Vorzug gegeben habe. Nun aber, angeregt durch die Discussion über diese Frage, giebt Kekulé verschiedene Benzolformeln, bespricht dieselben,

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, 2, 140.

**) Vgl. Gräbe, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 4, 502; Salkowsky daselbst, 5, 874.

***) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 7, 118.

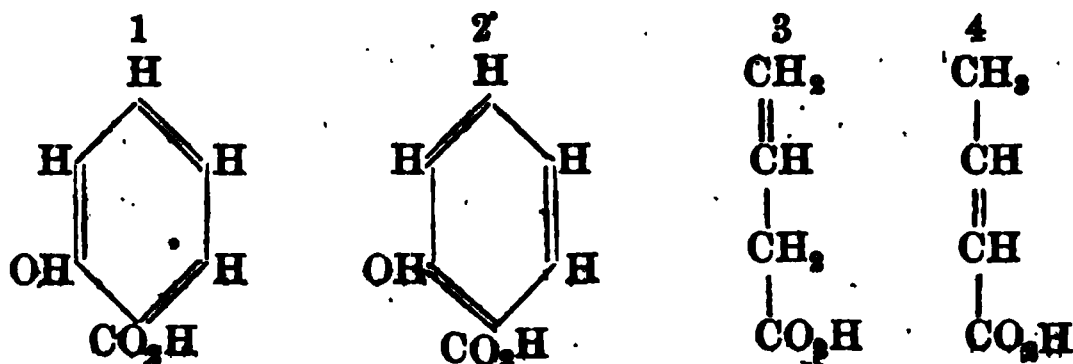
†) Diese Annalen 137, 152.

††) Seine zweite Hypothese, Annalen 137, 159, setzt ungleichwerthige H-Atome im Benzol voraus. Auf diese brauche ich daher nicht weiter Rücksicht zu nehmen.

hält aber an der Sechseckformel als dem besten Ausdruck für unsere Ansichten über das Benzol fest *).

Von den in Kekulé's Abhandlung gegebenen Formeln enthält Nr. 2 CH_2 -Gruppen, bei Nr. 3 sind nur zwei isomere Bisubstitutionsproducte möglich, Formel 4 enthält H-Atome von ungleichem Werth, so daß nur die Formeln 1 und 5 bleiben, von denen die erste Kekulé's ursprüngliche Annahme enthält, während die letztere, zuerst von Claus erwähnt**) und von mir als die unseren Ansichten am besten entsprechende vertheidigt wurde ***).

Kekulé hat seine Formel dadurch vor dem Vorwurf, sie gestatte mehr als drei isomere Bisubstitutionsproducte, zu retten gesucht, daß er Einiges über eine mechanische Auffassung der Valenz mittheilte, welche eine besondere Deutung der Benzolformel zulasse. Ich glaube nicht, daß diese Ansichten sich allgemeiner Anerkennung zu erfreuen hatten und ich selbst habe schon damals das Bedenkliche derselben kurz hervorgehoben †). Mir scheint, wenn Kekulé die Formeln 1 und 2 für Oxybenzoësäure als identisch ansehen will, er füglich auch keinen Unterschied zwischen den Formeln 3 und 4



für Crotonsäure finden dürfte, von denen er die eine so hartnäckig gegen die andere vertheidigte, bis er schließlich damit durchdrang ††). Ich glaube daher, daran festhalten zu sollen,

*) Diese Annalen 163, 77.

**) Theoretische Betrachtungen u. s. w., Freiburg 1867.

***) Berichte der deutschen chemischen Ges. 3, 140 u. 172.

†) Dasselbst 5, 322.

††) Berichte der deutschen chemischen Ges. 6, 386.

dafs Kekulé's Benzolformel dem jetzt von mir bewiesenen Satz nicht genügend Rechnung trägt.

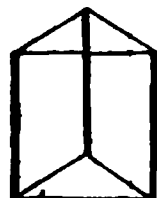
So bleibt denn nur die sog. prismatische Benzolformel, und ich glaube, dafs sich keine andere finden läfst, welche den Bedingungen genügt, nur CH-Gruppen in gleicher Weise gebunden zu enthalten und nur drei isomere Bisubstitutions-derivate zuzulassen. Kekulé hat gegen diese Formel mehrere Bedenken, die ich einzeln besprechen und zurückweisen will.

Namentlich glaubt er, die Additionsfähigkeit des Benzols ließe sich nicht durch diese Formel erklären *). Er sagt: „Da nämlich das Aethylen in derselben Weise wie das Benzol sich zu Chlor und Brom zu addiren vermag und da in dem Aethylen doch wohl doppelt gebundene C-Atome angenommen werden müssen, so u. s. w.“ Wenn man nun auch zugeben kann, dafs die Bildung der Additionsproducte in ähnlicher Weise bei Aethylen und Benzol vor sich geht, so verhalten sich doch die Benzolchloride dem Aethylenchlorid nicht in jeder Beziehung analog. Sie sind nicht unzersetzt flüchtig und sind nicht der Ausgangspunkt einer Reihe von den Glycolderivaten ähnlichen Körpern. Es ist daher sehr wohl zulässig, sie in anderer Weise constituirt zu betrachten, und ich sehe keinen Grund, der mich abhalten sollte, sie als moleculare Additionen aufzufassen. Was die Wasserstoffadditionsproducte betrifft, so mufs hier allerdings wenigstens in manchen Fällen eine Lösung der nur einfach gebundenen Kohlenstoffatome angenommen werden, aber solche Fälle finden sich auch bei einfachen Kohlenstoffverbindungen. So geht nach Berthelot **) Oxalsäure durch HJ in Kohlensäure, Aceton wenigstens theilweise in Aethyl- und Methylwasserstoff über,

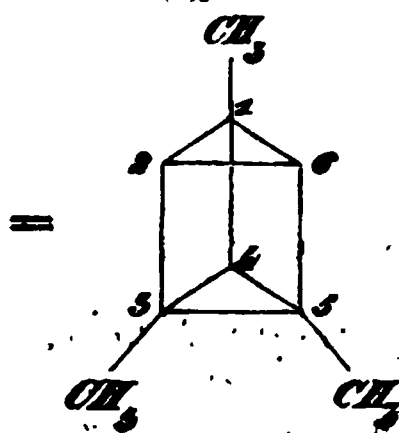
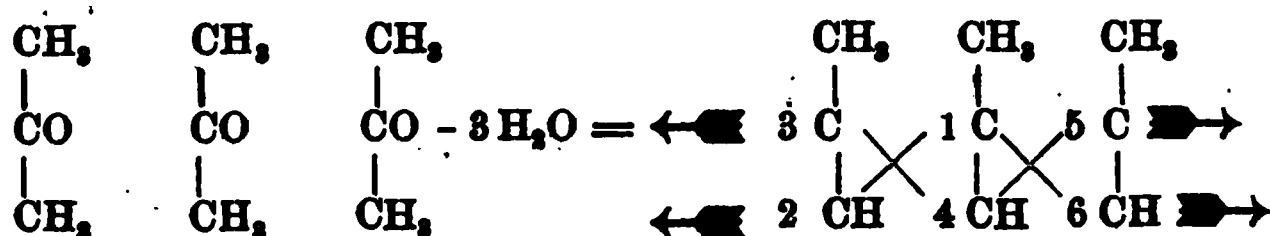
*) Vgl. auch Graebe, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 4, 502.

**) Jahresbericht für Chemie u. s. w. f, 1867, 342.

Tartronsäure liefert Aethylwasserstoff und Kohlensäure u. s. w. Auch ist das von demselben Forscher beobachtete Zerfallen des Naphtalins in Benzol, des Toluols in Propylwasserstoff nur durch Abtrennung vorher gebundener Kohlenstoffketten erklärlich.



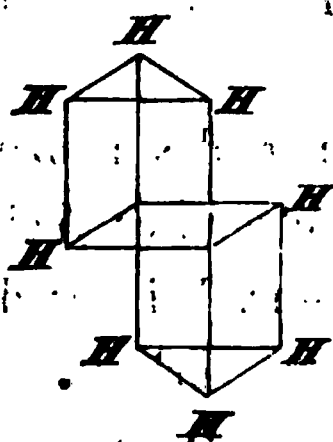
Dafs die prismatische Formel die Bildung des Benzols aus Acetylen in anschaulicher und eleganter Weise zuläfst, zeigt die nebenstehende Figur, bei der die stärker gezogenen Striche die anfangs vorhandenen dreifachen Bindungen darstellen sollen. Die Bildung des Mesitylens kann durch das folgende, wohl ohne Weiteres verständliche Schema dargelegt werden.



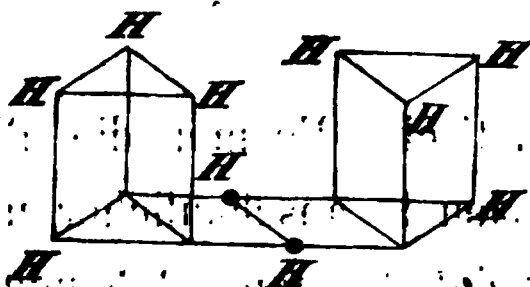
Auch hier erhält also das Mesitylen eine symmetrische Anordnung, doch sieht die Formel die Bildung zweier Xylole und zweier Phtalsäuren aus dem Mesitylen voraus, wofür allerdings bisher die thatsächliche Begründung nicht erbracht ist.

Endlich kann ich mich mit Kekulé nicht einverstanden erklären, wenn er meint, dafs diese Benzolformel die Beziehungen des Naphtalins und Anthracens zum Benzol nicht klar und deutlich zum Ausdruck bringe. Ich brauche nur diese Formeln, wie ich sie mir vorstelle, hier folgen zu lassen, um auch diesen letzten Angriff zu beseitigen. Dabei gehe ich

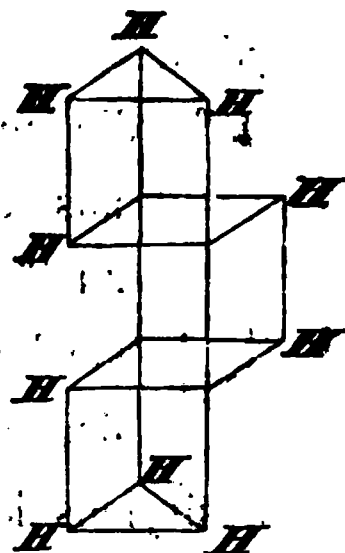
von der unbewiesenen Gräbe'schen Annahme aus, Phtalsäure sei 1.2, weil dann die Zeichnung deutlicher wird. Schließlich gebe ich eine für das Phenanthren mögliche Formel:



Naphthalin



Anthracen



Phenanthren.

Kiel, im März 1874.

Ueber Derivate des Phloretins; von *Hugo Schiff*.

(Eingelaufen den 28. März 1874.)

1. Darstellung des Phloretins.

Nach den ursprünglich von Stas und von Roser angegebenen Methoden soll man Phlorizin mit sehr stark verdünnten Säuren längere Zeit kochen lassen. Nach Roser wird in dieser Weise 1 Grm. Phlorizin in vier Tagen vollständig zersetzt. — Ein sehr geübter Chemiker zeigte mir in letzterer Zeit eine größere Menge stark gefärbten Phloretins, welches er nach wochenlangem Kochen mit sehr verdünnter Schwefelsäure erhalten hatte. Ich gebe im Folgenden ein Verfahren,

welches in wenigen Minuten zu einem völlig farblosen Phloretin gelangen läßt. Je 20 Grm. Phlorizin löst man in 140 Grm. fast kochenden Wassers, fügt 50 Grm. 20procentiger Schwefelsäure zu, welche vorher ebenfalls nahezu zum Kochen erhitzt worden und erhält das Ganze nahezu auf Siedehitze. Nach wenigen Minuten geseht die Flüssigkeit zu einem völlig weißen Krystallbrei von Phloretin. Nach völligem Erkalten werden die einzelnen Portionen mittelst der Filtrirpumpe auf einem größeren Filter vereinigt und mit kaltem Wasser gewaschen. Die Umwandlung ist derart vollständig, daß die Mutterlauge von 100 Grm. Phlorizin beim Eindunsten nur etwa $\frac{1}{4}$ Grm. gefärbten Phloretins gab. — Diese rasche Umwandlung des Phlorizins eignet sich vortrefflich zu einem Vorlesungsversuch.

2. Darstellung von Phloretinsäure und Phloroglucin.

Hlasiwetz, welcher zuerst (1855) die Spaltung des Phloretins durch caustische Alkalien ausführte, läßt dasselbe mit einem großen Ueberschuß an Kalilauge (200 CC. Lauge von 1,25 für je 15 Grm.) bis zur Breiconsistenz kochend eindampfen. Die Masse wird hierdurch ziemlich stark gefärbt und auch die von Hlasiwetz vorgeschriebene Verarbeitung der Masse ist etwas langwierig. Außerdem führt das Eindampfen mit der stark concentrirten Kalilauge zur Bildung einer gewissen Menge von Paraoxybenzoësäure, welche bei den ersten Versuchen von Hlasiwetz ohne Zweifel in den Mutterlaugen blieb und, als damals unbekannt, übersehen werden mußte. Das folgende Verfahren führt ziemlich rasch zu fast ungefärbten Producten in nahezu theoretischen Mengen.

Je 20 Grm. Phloretin läßt man am Rückflusskühler mit 150 CC. Kalilauge von 1,20 etwa drei Stunden lang kochen. Die Flüssigkeit wird nach dem Erkalten in einen Litercylinder gegossen, in welchem sämtliche andere Operationen ausge-

führt werden. Man sättigt genau mit Schwefelsäure, fügt einen sehr geringen Ueberschufs an Natriumbicarbonat zu und zieht durch viermaliges Schütteln mit dem gleichen Volum Aether das Phloroglucin aus. Hierbei läßt man das reichlich abgeschiedene Kaliumsulfat in der Flüssigkeit. Ein grösserer Ueberschufs an Bicarbonat verhindert das vollständige Ausziehen des Phloroglucins. Man übersättigt dann mit Schwefelsäure und extrahirt wiederum viermal mit dem gleichen Volum Aether zur Trennung der Phloretinsäure. Das Phloroglucin wird so völlig rein erhalten, die Phloretinsäure enthält eine geringe Menge Phloroglucin. Bei relativ geringem Kaliverbrauch empfiehlt sich diese Verarbeitungsmethode namentlich durch den Umstand, dafs sämtliche Operationen in demselben Gefässe ausgeführt werden.

3. Phloroglucid.

In einer Mittheilung über geschwefelte Gerbsäuren aus Phloroglucin *) habe ich neben der Sulfotanninsäure aus Phloroglucin $C^{12}H^{10}S^2O^{11}$ noch einer zweiten Sulfosäure erwähnt, deren Analyse der Formel $C^{24}H^{18}S^2O^{15}$ entspricht. Ich habe dieselbe als ein Anhydrid der Sulfosäure des Phloroglucids $C^{12}H^{10}O^5$ angesprochen, welches erste Anhydrid des Phloroglucins $C^{16}H^6O^3$ zuerst (1865) von Hlasiwetz durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf Phloroglucin dargestellt wurde. Der directe Versuch hat nun gelehrt, dafs Phloroglucid in der That sehr leicht durch Erwärmen von Phloroglucin mit Phosphoroxychlorid erhalten werden kann. Man erhitzt einige Stunden mit dem Oxychlorid, destillirt dann den Ueberschufs des letzteren ab und behandelt zuerst mit Wasser, dann mit Alkohol und wäscht zuletzt mit Aether, so lange dieser sich färbt. Man erhält sehr feine fettig anzufühlende Schuppen von der Zusammensetzung des Phloroglucids:

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	61,3	61,5
Wasserstoff	4,5	4,3

Bei Behandlung mit Disulfurylsäure entsteht eine Sulfosäure, welche wahrscheinlich mit der früher erwähnten identisch ist.

4. Triphloretid.

Zur Auffindung einer aromatischen Oxysäure, welche ähnlich der Gallussäure bei Einwirkung von Phosphoroxy-

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 6, 26.

chlorid ein der Gerbsäure analoges Anhydrid gäbe, habe ich früher die Salicylsäure mit diesem Reagens behandelt *) und nun auch die Phloretinsäure einer gleichen Behandlung unterworfen.

Bei 100° getrocknete Phloretinsäure löst sich bei etwa 60° leicht im Oxychlorid auf, es entwickelt sich viel Salzsäure, die Lösung färbt sich zuerst braungelb, wird dann wieder heller und gesteht nach etwa einer Stunde zu einer weissen gelatinösen Masse. Das überschüssige Oxychlorid kann in diesem Falle nicht abdestillirt werden, da hierbei Schwärzung eintritt; man muß es vielmehr durch absoluten Aether auswaschen. Man behandelt dann zur Reinigung zuerst mit Wasser, dann mit heissem Alkohol, in welchen Flüssigkeiten die neue Verbindung kaum löslich ist, und löst endlich in kochendem Eisessig. Es ist dies das einzige Lösungsmittel, welches ich auffinden konnte. Die Lösung setzt bei einigem Erkalten den größten Theil des Gelösten in feinen weissen Blättchen ab, welche man durch Waschen mit Wasser und Alkohol von jeder Spur Essigsäure befreit. Bei der Analyse ergab die nur mit warmem Wasser behandelte Verbindung:

69,85 pC. C und 5,9 H.

Nach dem Auskochen mit Alkohol:

70,02 pC. C und 5,8 H.

Aus Eisessig krystallisirt:

70,06 pC. C und 5,8 H.

Es liegt hiernach eine ungemengte Verbindung vor und sie entspricht einem Anhydrid von drei Mol. Phloretinsäure:



Berechnet : 70,1 pC.-C und 5,7 H.

Beim Erwärmen mit caustischem Kali wird Phloretinsäure zurückgebildet. Die Verbindung besitzt keine Gerbsäure-reactionen; die Behandlung mit Acetanhydrid lieferte mir kein beständiges Acetylderivat. Man kann dieses (wahrscheinlich ätherartige) Anhydrid der Phloretinsäure als *Triphloretid* bezeichnen.

Auch verschiedene andere fette und aromatische Oxy-carbonsäuren habe ich durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid in Gerbsäuren überzuführen gesucht. Einzelne erfolg-

*) Diese Annalen 163, 218.

lose Versuche derart habe ich bereits in diesen Annalen **163**, 230 erwähnt.

Chinasäure verhält sich ähnlich der Weinsäure. Es entsteht ein amorphes sehr lösliches Anhydrid, welches mit kochendem Alkohol Chinasäureäther bildet. Eine aromatische Verbindung entsteht selbst bei längerer Einwirkung des Oxychlorids nicht. Hiernach sollte man für die Kohlenstoffbindung in der Chinasäure eher eine offene als eine geschlossene Kette annehmen.

Mekonsäure entwickelt bei Behandlung mit dem Oxychlorid Kohlensäure und bildet ein nicht näher untersuchtes Derivat der Komensäure.

Paraoxybenzoesäure liefert eine dem Tetrasalicylid *) isomere Verbindung.

Citronensäure ist die einzige Säure, welche mir bis jetzt ein Derivat mit Gerbsäureeigenschaften lieferte. Es ist dies indessen kein directer Abkömmling, sondern das Product einer tiefer gehenden Zersetzung. Wird Citronensäure mit dem Oxychlorid schwach erwärmt, so tritt sehr bald eine heftige Reaction ein und man erhält eine gefärbte Lösung. Hat man einen Theil des überschüssigen Oxychlorids abdestillirt, so kann man dann durch wasserfreien Aether eine gefärbte flockige Substanz abscheiden, welche man mehrmals in Wasser löst und durch Salzsäure ausfällt; hierbei schlägt sie den Farbstoff beständig mit sich nieder. Diese Substanz enthält

58,5 pC. C und 2,9 H;

sie nähert sich also der Digallussäure mit

52,2 pC. C und 3,1 H.

Die getrocknete Substanz löst sich langsam aber sehr reichlich in Wasser. Die Lösung besitzt alle Reactionen einer Gerbsäurelösung, nur wirkt sie weit weniger energisch auf Jodstärke. Das Aussehen der Substanz lud nicht zu deren näherer Untersuchung ein. Es wäre wohl möglich, daß hier ein Condensationsproduct des Acetons das Zwischenglied bildete.

*) Diese Annalen **163**, 221.

Register

über

Band **169**, **170**, **171** und **172** (der neuen Reihe Band **93**, **94**, **95** und **96**).

Sachregister.

A.

Abdampfen, Einrichtung zum Abdampfen in Tiegelu durch Erhitzen von oben nach Lieben, Kottal **170**, 95 Anmerkung.

Absinthol, $C_{10}H_{16}O$, Bestandtheil des Wermuthöls, Beilstein und Kupffer **170**, 291, Umwandlung in Cymol durch Schwefelphosphor 294.

Acenaphten, aus Steinkohlentheer, Behr und Dorp **172**, 263, Constitution 273.

Acetaldehyd, Verhalten gegen saures schwefligsaures Naphtylamin, Papasogli **171**, 139; vgl. auch Aethylaldehyd.

Acetamid, Einwirkung auf Phenol, Guareschi **171**, 142.

Aceton, Verhalten gegen Kalilauge von 1,3 sp. G., Heintz **169**, 114, Bildung von Polyaceton aus unreinem käuflichem Aceton 117, Verhalten des reinen Acetons

118, stickstoffhaltiger Körper im käuflichen Aceton 119.

Acettoluid (para-), Lorenz **172**, 178.

Acetylchloralalkoholat, Meyer und Dulk **171**, 70.

Acetylchlorür, Einwirkung auf Chloralhydrat, Meyer und Dulk **171**, 67, Einwirkung auf Chloralalkoholat 69.

Acetylnaphtalin, Behr und Dorp **172**, 276.

Acetylgerbsäure, Schiff **170**, 62.

Acetylhexaglyoxal, Schiff **172**, 5.

Acetylhexaoxydiphenyl, Liebermann **169**, 242.

Acetylnitrotoluidin, Cunerth **172**, 226, 229.

Acetylpikrat vgl. Pikrinsäure.

Acetylpodocarpinsäure, Oudemans **170**, 238.

Aconsäure, Meilly **171**, 153, Darstellung aus Itaconsäure 157, Krystallographie 160, Salze 161, Methylester 163, Verhalten zu Essigsäureanhydrid 165, Zer-

- setzung durch Barytwasser 166, Constitution 174.
- Acrylcolloide, Nebenproducte der Darstellung von β -Bromacrylsäure, Wagner und Tollens **171**, 355.
- Acrylsäure, Reduction zu Propionsäure, Linnemann **171**, 291, Natronsalz der aus Acrolein dargestellten Säure 292, Verhalten derselben gegen Chromsäure 301, gegen Salpetersäure 303, gegen wässeriges und schmelzendes Kali 304.
- Aethyl, caprylsaures, Renesse **171**, 381.
- Aethyl, α -dibrompropionsaures, Philippi und Tollens **171**, 324.
- Aethyl, diphenylcarbonsaures, Doebner **172**, 114.
- Aethyl, diphenyldicarbonsaures, Doebner **172**, 121.
- Aethyl, diphenylessigsaures, Symons und Zincke **171**, 129.
- Aethyl, gährungsapronsäures, Lieben **170**, 98.
- Aethyl, β -monobromacrylsaures, Wagner und Tollens **171**, 349.
- Aethyl, monobrombuttersaures, Tupoleff **171**, 248.
- Aethyl, önanthylsaures, Grimshaw und Schorlemmer **170**, 144.
- Aethyl, pimelinsaures, Kachler **169**, 172.
- Aethyl, podocarpinsaures, Oudemans **170**, 223.
- Aethyl, salpetrigsaures, Bildung aus salpetrigsaurem Silber und Aethyljodür, Meyer **171**, 21.
- Aethylaldehyd-schwefligsaure Salze und Einwirkung des schwefligsauren Natrons auf Aethylidenchlorür, Bunte **170**, 305.
- Aethylamin, durch Reduction von Nitroäthan mit Eisen und Essigsäure erhalten, Meyer **171**, 25.
- Aethylbromopodocarpinsäure, Oudemans **170**, 237.
- Aethylen, Umwandlung in Aethylalkohol, leichte Absorption desselben durch concentrirte Schwefelsäure in höherer Temperatur, Goriainow und Butlerow **169**, 147.
- Aethylenchlorjodid, Einwirkung auf salpetrigsaures Silber, Meyer **171**, 45.
- Aethylenendisulfosäure, aus Nitroäthan durch rauchende Schwefelsäure, Meyer **171**, 53.
- Aethylenjodid, Einwirkung auf salpetrigsaures Silber, Meyer **171**, 45.
- Aethylidenbromür, Einwirkung von schwefligsaurem Natron, Bunte **170**, 324.
- Aethylidenchlorür, Einwirkung von schwefligsaurem Natron, Bunte **170**, 317.
- Aethyljodür, Einwirkung auf salpetersaures Silber, Meyer **171**, 46, auf Rhodansilber 47.
- Aethylkresolsulfosäure, aus Diazotoluolsulfosäure durch Zersetzung mit Alkohol, Hayduck **172**, 215, Chlorür und Amid derselben 216.
- Aethylmalonsäure, isomere Pyroweinsäure aus Cyanbuttersäure, Tupoleff **171**, 244.
- Aethyloxysulfobenzid, Annaheim **172**, 52.
- Alanin, über dessen Darstellung mittelst Cyankalium und einem dabei als Nebenproduct erhaltenen Körper (Lactylharnstoff) Heintz **169**, 120.
- Alaninkupfer, Wassergehalt, Heintz **169**, 127.
- Albuminstoffe vgl. Proteinstoffe.
- Aldehyde, Verbindungen mit saurem schwefligsaurem Naphtylamin, Papasogli **171**, 138.
- Alkalien, Bestimmung derselben in Pflanzenaschen, theilweise Unlöslichkeit in Wasser, Bunge **172**, 16; Bestimmung in den Salzen der zur Harnsäuregruppe gehörenden Säuren (Bildung von Cyanmetall beim Glühen), Menschutkin **172**, 89.
- Alkalimetrie, Anwendung des einfarbigen Lichtes der Natronflamme zur Erkennung des Farbenwechsels der Lackmustinctur, Henry **169**, 272.

- Alkaloide**, Verhalten der sauren schwefligsauren Salze der natürlichen gegen Aldehyde, Papasogli **171**, 140.
- Alloxan**, Zersetzung durch kohlensaures Kali und Blausäure, Menschutkin **172**, 92.
- Allylbenzol**, Nebenproduct der Einwirkung von Natriumamalgam und Wasser auf Zimmtalkohol, Rügheimer **172**, 129, -dibromid 131; Versuche zur Synthese desselben Fittig **172**, 132.
- Allylverbindungen**, zur Constitution derselben, Linnemann **171**, 307.
- Ammoniumjodür**, AlJ_3 , Darstellung, Gustavson **172**, 173.
- Ameisensäure**, Bildung aus Kohlensäure und Wasserstoff durch Electricität, Brodie **169**, 270.
- Amide**, Einwirkung auf Phenole, Guareschi **171**, 140.
- Amidobenzoësäure**, Einwirkung auf Sulfocarbonylchlorid, Rathke und Schäfer **169**, 101.
- Amidonitrobrombenzol** vgl. Bromnitroamidobenzol.
- α -Amidonitronaphtalin**, Beilstein und Kuhlberg **169**, 87.
- Amidosulfotoluolsäure** vgl. Toluidinsulfosäure.
- Amylalkohol**, aus Amylen, Flavitzky **169**, 206.
- Amylen**, über die isomeren Amylene aus Gährungsamyalkohol, Flavitzky **169**, 205; Einwirkung von salpetriger Säure, Meyer **171**, 16.
- Amylenbromür**, aus einem Benzolvorlauf, Helbing **172**, 288.
- Amylendinitroxyd**, Einwirkung von Zinn- und Salzsäure, Meyer **171**, 6.
- Amyloxysulfobenzid** (Sulfphenylamyloid), Annaheim **172**, 55.
- Amylum**, Oxydationsproducte mittelst Brom, Wasser und Silberoxyd, Habermann **172**, 11.
- Analyse**, einiges über eine Methode zur Analyse krystallinischer Gesteine, Gerichten **171**, 200.
- Anilin**, Verbindung mit Senfölb. Benzoësäure, Rathke und Schäfer **169**, 106.
- Anisolsulfosäuren**, Annaheim **172**, 47.
- Anthracen**, Synthese, Dorp **169**, 207, aus Benzylchlorid und aus Benzyltoluol 214.
- Anthraflavon** $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4$, Condensationsproduct aus Oxybenzoësäure, Barth und Senhofer **170**, 100.
- Anthranilsäure**, aus Orthoamidoparasulfotoluolsäure durch schmelzendes Kalihydrat, Hayduck **172**, 207.
- Arnica montana**, Bestandtheile des Arnicawassers und des ätherischen Arnicaöles, Sigel **170**, 345.
- Aschen**, über den Natrongehalt der Pflanzenaschen, Bunge **172**, 16.
- Asparagin**, erscheint nicht im Harn nach Genuss von Spargeln, Hilger **171**, 210.
- Asparaginsäure**, durch Zersetzung von Casein mit Salzsäure und Zinnchlorür erhalten, Hlasiwetz und Habermann **169**, 162, reducirt die alkalische Kupferoxydlösung 163.
- Atakamit**, Analyse und Constitution, Ludwig **169**, 74.

B.

- Benzaldehyd**, Verbindung mit saurem schwefligsaurem Naphtylamin, Papasogli **171**, 138.
- Benzamid**, Einwirkung auf Sulfocarbonylchlorid, Rathke und Schäfer **169**, 107; Einwirkung von Chlorwasserstoff Schäfer **169**, 111; Darstellung, Einwirkung von Phenol, Guareschi **171**, 141, Einwirkung von Kresol 142, von Methylsalicylat 143, von Aethylsalicylat 145.
- Benzilsäure**, Symons und Zincke **171**, 117, aus Diphenylessigsäure 131.

Benzoësäure, aus Uvinsäure durch Schmelzen mit Kalihydrat, Bötttinger **173**, 247.

Benzol, Bestimmung der Dampfdichte nach neuem Verfahren, Carius **169**, 289; Verhalten gegen Ozon, Houzeau und Renard **170**, 123; Untersuchung eines Benzolvorlaufs, Helbing **173**, 281; zur Constitution des Benzols, Ladenburg **173**, 331, 347.

Benzophenon, aus Diphenyllessigsäure, Symons und Zincke **171**, 129.

Benzoyldinitrotoluidin, Cunerth **173**, 229.

Benzoylhexaglyoxal, Schiff **173**, 6.

Benzoylnitrotoluidine, Cunerth **173**, 223, 228.

Benzylbenzoësäure, Bildung durch Oxydation des Kohlenwasserstoffs $C_{14}H_{14}$, der bei Zersetzung des Xylylchlorids mit Wasser bei 200° entsteht, Dorp **169**, 215.

Benzylchlorid, Verhalten gegen Wasser bei 200° , Dorp **169**, 214; Umwandlung in Caprylbenzol, Aronheim **171**, 223, in Phenylbutylen durch Allyljodür und Natrium 225.

Benzyltoluol ($C_{14}H_{14}$), flüssiger Kohlenwasserstoff aus Xylylchlorid durch Zersetzung mit Wasser bei 200° , Dorp **169**, 215, Verhalten in der Rothgluth, Spaltung in Anthracen und Wasserstoff 216.

Bernsteinsäure, aus Aconsäure durch Kochen mit Barytwasser erhalten, Meilly **171**, 170.

Bi-verbindungen vgl. Diverbindungen.

Bor, spec. Wärme des krystallisirten, Mixter und Dana **169**, 391.

Borneol, Constitution, Kachler **169**, 193.

Brenztraubensäure, über einige Zersetzungen derselben, Bötttinger **173**, 239, Darstellung 240, Zersetzung in saurer Lösung 241, Zersetzung in alkalischer Lösung

253, Zersetzung durch Destillation 258.

Brenzweinsäure, aus Brenztraubensäure, Bötttinger **173**, 251, 258.

Brochantit, Analyse und Constitution, Ludwig **169**, 79.

Brom, Dampfdichtebestimmung nach neuem Verfahren, Carius **169**, 306.

Bromäthylsulfonsäure, aus Aethylenbromür, Bunte **170**, 324.

Brombenzoësäure, aus krystallisirtem Bromtoluol, Hübner und Post **169**, 6.

Brombuttersäure, Umwandlung in Cyanbuttersäure und Aethylmalonsäure, Tupoleff **171**, 244.

Bromcymol vgl. Monobromcymol. Bromnitroäthane, Meyer **171**, 48, vgl. auch Mono- und Dibromnitroäthan.

Bromnitroamidebenzol, Meyer und Wurster **171**, 59, Reduction zu Phenylendiamin 63.

Bromnitrotoluolsulfosäure, Hübner und Post **169**, 10, 22, 42.

Bromoxypiperinid, Fittig und Mielck **173**, 143.

Brompiperonylsäure, Fittig und Mielck **173**, 158.

Bromsulfibenzoësäure, α -para-Hübner und Post **169**, 12, β -para- 26, ortho- 45.

Bromsulfinitrotoluol vgl. Bromnitrotoluolsulfosäure.

Bromsulfitoluol vgl. Bromtoluolsulfosäure.

Bromsulfotoluolsäure vgl. Bromtoluolsulfosäure.

Bromtoluidinsulfosäure (Metabromparaamidoorthosulfotoluolsäure), Verhalten gegen rauchende Salpetersäure, Umwandlung in Nitrobromkresolsulfosäure, Weckwarth **173**, 203; (Bromparaamidoorthosulfotoluolsäure) Jensen **173**, 234.

Bromtoluol (Para-), Umwandlung in Xylol, Jannasch **171**, 79.

Bromtoluole, Hübner und Post **169**, 1, krystallisirtes oder para-Bromtoluol und Derivate 5, flüssiges oder ortho-Bromtoluol,

Reinigung und Nachweis, daß es bei der Oxydation keine Brombenzoësäure liefert 31, Umwandlung in Sulfosäure, bildet nur eine Sulfosäure, Ortho-Bromsulfotoluol 34, die Sulfigruppe (SO_2H) tritt innerhalb weiter Wärmegrenzen an dieselbe Stelle in das krystallisirte Bromtoluol 52, die isomeren Abkömmlinge des Bromtoluols gehen durch Wärme nicht in einander über 54, über die Stellung der Bestandtheile in den isomeren Bromtoluolen und ihren Abkömmlingen 57.

Bromtoluolbisulfid (ortho-), Hübner und Post 169, 42.

Bromtoluolsulphydrat (ortho-), Hübner und Post 169, 41.

Bromtoluolsulfamid ($\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Br}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{NH}_2$) α -para-, Hübner und Post 169, 9, β -para 21 und 53, ortho- 41.

Bromtoluolsulfchlorid ($\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Br}\cdot\text{SO}_2\text{Cl}$) α -para, Hübner und Post 169, 9, β -para 21 und 52, ortho- 40.

Bromtoluolsulfosäure (α -para-), aus krystallisirtem para-Bromtoluol, Hübner und Post 169, 7, β -para- 15, ortho- aus flüssigem Bromtoluol 34, β -para-Salze 53, die β -para-Säure wird durch Erhitzen auf 210° nicht verändert 54; aus Orthotoluidinsulfosäure mittelst der Diazoverbindung, Gerver 169, 384, Chlorür und Amid derselben 385; (Metabromorthosulfotoluolsäure) Weckwarth 172, 191, Chlorür und Amid derselben 199, Verhalten gegen Silberoxyd 201; (Parabromorthosulfotoluolsäure) Jensen 172, 237, Chlorür und Amid 238.

Bromtoluylsäure (Para-), aus krystallisirendem Bromxylo, Jannasch und Dieckmann 171, 83.

Bromtoluylsäure vgl. Monobromtoluylsäure.

Bromxylo, aus krystallisirtem Xylo, Jannasch 171, 82, Oxydation zu Parabromtoluylsäure,

Jannasch und Dieckmann 171, 83.

Buttersäure, Bildung beim Schmelzen von Pimelinsäure mit Kalihydrat, Kachler 169, 174.

Butyl (iso-), dibrompropionsaures, Philippi und Tollens 171, 324.

Butylalkohole, Stoffderivate der primären, Grabowsky und Saytzeff 171, 251, des Gährungsbutylalkohols 254.

Butylcyanür, tertiäres (Trimethylacetonitril), Butlerow 170, 156.

Butylen (Iso-), Polymerisirung durch Schwefelsäure, Gorjainow und Butlerow 169, 149.

Butyljodür (Iso-), Berichtigung, die Umsetzung mit Eisessig und Silberoxyd resp. gleichzeitige Bildung von Trimethylcarbinol und Isobutylalkohol betreffend, Linnemann 170, 211.

Butylmercaptan, normales, Grabowsky und Saytzeff 171, 251.

Butylsulfid, normales, Grabowsky und Saytzeff 171, 253, aus Gährungsbutylalkohol 255, tertiäres 258.

Butylsulfosäure, aus normalem Butylmercaptan, Grabowsky und Saytzeff 171, 252.

Butylsulfoxyd, aus Gährungsbutylalkohol, Grabowsky und Saytzeff 171, 256.

C.

Campher, Studien über die Verbindungen aus der Camphergruppe, vierte Abhandlung, I. Pimelinsäure, Kachler 169, 168, über die Constitution des Camphers 185.

Campherkreosot vgl. Oxycymole.

Camphersäure, Zersetzung beim Schmelzen mit Kalihydrat, Kachler 169, 168 und 174, über deren Constitution 194, tabellarische Zusammenstellung der Angaben über die aus derselben

- entstehenden Kohlenwasserstoffe 196.
- Campholsäure, Kachler 169, 193.
- Camphoronsäure, Kachler 169, 208.
- Capronsäure, über die in roher Gährungsbuttersäure enthaltene, Lieben 170, 89; Salze der Gährungscapronsäure, Kottal 170, 95.
- Caprylbenzol, aus Amylbromür und Benzylchlorür mit Natrium, Aronheim 171, 228.
- Caprylsäure, aus Cocosnussöl, Renesse 171, 880.
- Carbacetoxylsäure, aus Chloracrylsäure, Werigo und Werner 170, 171.
- Carbazolin, Berichtigung, die Zusammensetzung seiner Salze betreffend, Gräbe 170, 88.
- Carboxamidobenzoëssäure, Identität der aus Schwefelharnstoffbenzoëssäure und aus Uramidobenzoëssäure erhaltenen, Griess 172, 170.
- Carpen (C_9H_{14}), durch troekene Destillation des podocarpinsäuren Kalkes erhaltener Kohlenwasserstoff, Oudemans 170, 252, aus Hydrocarpol durch Zersetzung mit Phosphorsäureanhydrid 267.
- Carvacrol vgl. Oxycymole.
- Casein, Zersetzung durch Kochen mit Salzsäure und Zinnchlorür, Hlasiwetz und Habermann 169, 151.
- Chinasäure, Verhalten gegen Phosphoroxychlorid, Schiff 172, 360.
- Chloräthylsulfonsaures Natron, aus Aethylidenchlorür durch schwefligsaures Natron, Bunte 170, 320.
- Chloral, Untersuchungen über die Constitution einiger Verbindungen desselben, Meyer und Dulk 171, 65, Einwirkung von Acetylchlorür auf Chloralhydrat 67, Einwirkung von Acetylchlorür auf Chloralalkoholat 69, Einwirkung von Essigsäureanhydrid 73, Einwirkung von Eisessig auf Chloral, isomeres Chloralhydrat 74, Einwirkung von Trimethylamin 76.
- Chlorschwefel, S_2Cl_2 , Bestimmung der Dampfdichte nach neuem Verfahren, Carius 169, 308; SCl_4 , Michaelis 170, 6, Dissociation desselben 8, Verhalten gegen Schwefelsäureanhydrid 16, SCl_2 , Dissociation desselben 11.
- Chlortoluolsulfosäure (Parachlor-orthosulfotoluolsäure), Jensen 172, 289.
- Chromdioxyd, Prüfung der verschiedenen Darstellungsmethoden, Analysen der nach verschiedenen Methoden dargestellten Präparate, Hintz 169, 367, Verhalten gegen Chlor und Salzsäure 371; Schiff 171, 116.
- Chromsäure, Isosterismus ihrer Salze mit selensauren, Schröder 172, 279.
- Chromsuperoxyd, Schiff 171, 116.
- Cinchonidin, Umwandlung in eine Oxybase, Skalweit 172, 102.
- Citraconsäure, Notiz über deren Barytsalz, Kämmerer 170, 191.
- Citronensäure, Salze derselben, Kämmerer 170, 176; Verhalten gegen Phosphoroxychlorid, Schiff 172, 360.
- Cörulignon $C_{16}H_{16}O_6$, krystallinischer Absatz aus Holzessig, Liebermann 169, 221, Verbindung mit Wasserstoff, Hydrocörulignon 226, Constitution 250.
- Colophonium, Producte der Oxydation durch Salpetersäure, Schreder 172, 93.
- Crotonylentetrabromür, festes Bromür aus einem Benzolvorlauf erhalten, Helbing 172, 291.
- Cuminsäure, Beilstein und Kupffer 170, 301.
- Cymol, Beilstein und Kupffer 170, 282; aus Kümmelöl 284; aus Campher 286, aus Wermuthöl 294, wahrscheinliche Identität auch der Cymole anderen Ursprungs 296; zur Geschichte

desselben, Drehungsvermögen, Guareschi **171**, 146, tabellarische Zusammenstellung der Eigenschaften von Cymolen verschiedener Abstammung mit Literaturangabe 150; über Cymole verschiedenen Ursprungs, Fittica **173**, 303, die Cymole aus Campher, Ptychotisöl und Thymol sind unter sich identisch 303, Darstellung aus Thymol 305, aus Ptychotisöl 306, aus Campher 307, Oxydationsproducte 308, Monobromderivate 310, Mononitroderivate 313, Sulfosäure 318, das in den Cymolen enthaltene Propyl ist normales 320, Synthese aus normalem Propylbromür und Bromtoluol 321, isomere Oxy- und Thio-cymole 324.

Cymolmercaptan, aus Thymocymol, Fittica **173**, 325, Darstellung 327.

Cymolsulfosäuren, aus Cymolen verschiedenen Ursprungs, Beilstein und Kupffer **170**, 287, des Cymols aus Wermuthöl 295; krystallographische Untersuchung des Kalksalzes der Sulfosäure des Cymols aus Kümmelöl, Campher und Wermuthöl, Jerofejew **170**, 297; Wassergehalt der Baryumsalze der Sulfosäuren aus Cymol verschiedenen Ursprungs, Fittica **173**, 318.

Cymophenol vgl. Oxycymole.

D.

Dampfdichte, neue Bestimmungsmethode, Carius **169**, 280, 299.

Dextronsäure, aus Amylum mittelst Brom, Wasser und Silberoxyd, Habermann **173**, 12, aus Paramylum 14.

Diacetylanthraflavon, Barth und Senhofer **170**, 106.

Diacetylchloralhydrat, Meyer und Dulk **171**, 73.

Diacetylhydrocörolignon, Liebermann **169**, 236.

Diacetyltrichloräthylidenglycol vgl. Diacetylchloralhydrat.

Diallyltetrabromid, Schmelzpunkt, Aronheim **171**, 226.

Diamidoäthyloxysulfobenzid, Annaheim **173**, 54.

Diamidomethyloxysulfobenzid, Annaheim **173**, 50.

Diazobromtoluolsulfosäure, Weckwarth **173**, 196.

Diazotoluolsulfosäure, Gerver **169**, 382; (Diazoorthoamidoparasulfotoluolsäure), Hayduck **173**, 213.

Diazotoluolsulfosäure, Jensen **173**, 235.

Dibenzamid, Schäfer **169**, 111.

Dibenzoylhydrocörolignon, Liebermann **169**, 237.

Dibenzyl, Aronheim **171**, 226.

Dibromäthyloxysulfobenzid, Annaheim **173**, 53.

Dibromamyloxysulfobenzid, Annaheim **173**, 57.

Dibrombenzol, über einige Abkömmlinge des festen, Meyer und Wurster **171**, 57.

Dibromcinchonidin, Skalweit **173**, 103.

Dibromdimethylantracen, Dorp **169**, 213.

Dibrommethyloxysulfobenzid, Annaheim **173**, 48.

Dibromnitroäthan, Meyer **171**, 51.

Dibromorthoamidoparasulfotoluolsäure vgl. Dibromtoluidinsulfosäure.

Dibromoxypiperinid, Fittig und Mielck **173**, 156.

α -Dibrompropionsäure, Philippi und Tollens **171**, 313, Salze 319, Ester 323, Reduction durch Wasserstoff 325, Vergleichung der Siedepunkte der α - und β -Säure und ihrer Derivate 329, Verhalten gegen alkoholisches Kali (α -Bromacrylsäure) 333, directe Umwandlung in β -Säure 337; β -Dibrompropionsäure, Umwandlung in β -Monobromacrylsäure, Wagner und Tollens **171**, 341, Darstellung a. a. O. Anmerkung.

Dibrompiperhydronsäure, Fittig und Mielek 173, 159.
 Dibrompiperinid, Fittig und Mielek 173, 189.
 Dibromtoluidin aus Orthotoluidin, Gerver 169, 379.
 Dibromtoluidinsulfosäure, aus Orthotoluidin, Gerver 169, 380; Hayduck 173, 211.
 Dicarboxylsulfocarbanilid vgl. Schwefelharnstoff-Benzoesäure.
 Dichlorbuttersäurealdehyd (?), Saytzeff 171, 286.
 Dichlorglycid ($C_2H_4Cl_2$), Claus 170, 125, Einwirkung von Cyankalium 126.
 Dichlorpropionsäure, aus Glycerinsäure, Werigo und Werner 170, 163.
 Dicyandiphenyl, Doebner 173, 116.
 Digallussäure vgl. Gerbsäure.
 Dimethylantracen, Synthese, Dorp 169, 207, aus Xylylchlorid durch Zersetzung mit Wasser 210, aus Xylylxylol 212.
 Dimethoxylallylbenzol vgl. Eugensäuremethylether.
 Dimethylbenzol vgl. Xylol.
 Dinitroäthylloxysulfobenzid, Annaheim 173, 53.
 Dinitroamyloxysulfobenzid, Annaheim 173, 57.
 Dinitromethylloxysulfobenzid, Annaheim 173, 49.
 Dinitronaphtalin, Beilstein und Kuhlberg 169, 88, Darstellung und Trennung der isomeren α - und β - 85.
 Dinitropodocarpinsäure, Oudemans 170, 225, 229, Bildung aus Monosulfopodocarpinsäure 282.
 Dinitrotoluol, Darstellung, Curnerth 173, 222.
 Dinitroxylol, Jannasch 171, 81.
 Dioxycinchonidin, Skalweit 173, 103.
 Diphenyl, Cyan- und Carboxylderivate desselben, Doebner 173, 109, Darstellung von Diphenyl 110.

Diphenylcarbonsture, aus Monocyandiphenyl, Doebner 173, 112.
 Diphenyldicarbonsture, Doebner 173, 117.
 Diphenylessigsäure, Symons und Zincke 171, 122.
 Dissociation, zur Theorie derselben Horstmann 170, 192; Mohr 171, 361.
 Diäthen, Analyse des Diäthens aus oberfränkischem Eklogit, Gerichten 171, 195.

E.

Eisenoxydulanhydrosulfat, FeS_2O_7 , Bolas 173, 106.
 Eklogit, oberfränkischer, Gerichten 171, 183.
 Ellagsäure, Constitution derselben, Acetylderivat, Schiff 170, 75.
 Erdharz, Untersuchung eines neuen aus den bayerischen Voralpen, Helbing 173, 297.
 Essigsäure, Verbindung mit Pikrinsäure, Tommasi und David 169, 167.
 Eugensäuremethylether, Einwirkung von salpetriger Säure, Meyer 171, 18.

F.

Filtriren, einfache Vorrichtung zum Filtriren bei höheren Temperaturen, Horvath 171, 135.

G.

Gallussäure, Verhalten zu Phosphoroxchlorid, Umwandlung in Gerbsäure, Schiff 170, 49, Verhalten gegen die Chloride des Phosphors 58, gegen Arsen-säure 59.

Gerbäure, Untersuchungen über die Natur und Constitution derselben, Schiff **170**, 48; Basicität, Bleisalze **68**; Acetyl-derivate **64**; natürliches Tannin **72**; spec. Gewicht, spec., vgl. Volumen, vgl. Dampfdichte; Glas, Zersetzung durch Salpetersäure in höherer Temperatur, Carias **160**, 248; Glimmer, Analyse des Glimmers aus oberfränkischem Eklogit, die Gerichte **171**, 195; Gluconsäure, aus Amylum mit Brom, Wasser und Silberoxyd, Habermann **173**, 18, Krystallisirbarkeit derselben 15. Glutaminsäure, durch Zersetzung von Casein mit Salzsäure und Zinnchlorür erhalten, Hlasiwetz und Habermann **169**, 157, Verhalten gegen alkalische Kupferoxydlösung 160. Glycerinsäure-Chloranhydrid, Zersetzung durch Alkohol, Wering und Werner **170**, 163. Glyoxal, Condensationsproduct desselben, Schiff **172**, 1, Darstellung 8. Granat, Analysen der Granate aus oberfränkischen Eklogiten, die Gerichte **171**, 190. Guanidodibenzoesäure, Griess **173**, 172. Harn, Reduction der alkalischen Kupferoxydlösung durch denselben bei Abwesenheit von Traubenzucker, wahrscheinlicher Gehalt von Glutaminsäure, Hlasiwetz und Habermann **169**, 158 Anmerkung; über abnorme Harnbestandtheile nach Genuss von Spargelsprosslingen, Hilger **171**, 208; quantitative Bestimmung von Jod in demselben, Hilger **171**, 212. Harnstoff-Benzoesäure, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, Rathke und Schäfer **169**, 108; Griess **173**, 170. Harz, fossiles, vgl. Erdharz.

Heptylalkohol, normaler aus Oenanthol, Grimshaw und Schorlemmer **170**, 148. Hexachlorbenzol, Ladenburg **173**, 225. Hexaglyoxalhydrat, Condensationsproduct des Glyoxals, Schiff **173**, 23. Hexoxydiphenyl, Product der Zersetzung von Cörolignon durch Salzsäure, Liebermann **169**, 241. Hexylen, normales und Derivate, Hecht und Straufs **173**, 62, Tabelle über Siedepunkt und spec. Gew. der Hexylene verschiedener Ursprungs 64. Hexylenbromür, Eigenschaften der Bromüre aus Hexylenen verschiedener Ursprungs, Hecht und Straufs **173**, 65, aus Hexylen aus secundärem Hexyljodür 67; aus Benzolverlauf, Heibing **170**, 295. Hydrocarpol, phenolartige Substanz $(\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O})$ aus podocarpinsäurem Kalk durch trockene Destillation erhalten, Oudemans **170**, 261, 264, durch Destillation von Podocarpinsäure 277. Hydrocörolignon, Liebermann **169**, 226, Bildung aus Cörolignon durch Einwirkung von Kalilauge 234, Alkali-Salze, Acetyl- und Benzoylderivate 235, Zersetzung durch Jod- oder Chlorwasserstoffsäure 238. Hydromethanthrenchinon, Oudemans **170**, 249. Hydropiperinsäure, Einwirkung von Brom, Dibromid oder Dibrompiperhydronsäure, Fittig und Melck **173**, 158, Zersetzung durch schmelzendes Kalihydrat 163. Hydrozimmtsäure vgl. Phenylpropionsäure. Isobuttersäure, aus Arnica-Wasser, Sigel **170**, 348, aus dem ätherischen Oel 356.

Isocitronensäure, Nichtexistenz derselben, Kämmerer 130, 190.

Isophtalsäure, durch Oxydation von Celophonium mit Salpetersäure, Schröder 133, 195.

Isosterismus, Schröder 133, 279.

Itaconsäure, Darstellung, Meilly 131, 155; Constitution 174.

Ein

J.

Jod, quantitative Bestimmung im Harn, Hilger 131, 212.

Jodkohlenstoff, CJ_4 , Gustavson 133, 173.

K.

Kohlenoxyd, Reduction zu Sumpfgas durch Wasserstoff im Inductionsröhr, Brodie 169, 270; Zersetzung und Polymerisirung durch Electricität 271.

Kohlensäure, Reduction zu Ameisensäure durch Wasserstoff im Inductionsröhr, Brodie 169, 270.

Kresol, Einwirkung auf Benzamid, Guareschi 131, 142; para-, durch trockene Destillation des podocarpinsäuren Kalkes erhalten, Oudemans 130, 259.

Kresolsulfosäure, aus Orthotoluidinsulfosäure mittelst der Diazoverbindung, Gerver 169, 386; Orthokresolparasulfosäure, Hayduck 133, 213; Parakresolorthosulfosäure aus Diazotoluolsulfosäure, Jafflen 133, 237.

Kresyl, benzoësaures, aus Kresol und Benzamid, Guareschi 131, 143.

Kryptophansäure, wahrscheinliche Identität mit Glutaminsäure, Hlasiwetz und Habermann 169, 163 Anmerkung.

Krystallwasser, Gesetzmäßigkeiten im Krystallwassergehalt bei den Salzen der sauren Derivate des

Orthobromtoluols, Abhängigkeit des Krystallwassergehaltes von Natur und Menge des Metalls, Hübner 169, 62.

Kupfer, Werthigkeit, Constitution seiner natürlichen wasserhaltigen Verbindungen, Ludwig 169, 79; Verhalten des Metalls und seiner Oxyde gegen Ammonium- und Kaliumcyanide, Priwenznik 131, 111.

Kupferhypersulfidammonium, $Cu_2(NH_4)_2S_5$ Priwenznik 131, 113.

Lacturaminsäure, durch Kochen von Lactylharnstoff mit Barythydrat erhalten, Heintz 169, 128.

Lactylharnstoff, Heintz 169, 122, Bildung durch gleichzeitige Einwirkung von Blausäure und Cyansäure auf Aldehyd 126; Zersetzung durch Barythydrat 126.

Leucin, durch Zersetzung von Casein mit Salzsäure und Zinnchlorür erhalten, Hlasiwetz und Habermann 169, 156; verhindert die Reduction der alkalischen Kupferoxydlösung durch Glutaminsäure 160.

Luftbad, zum Erhitzen von Röhren, Carius 169, 282; verbessertes zum Erhitzen zugeschmolzener Röhren, Habermann 133, 9.

M.

Melchsäure, Verhalten gegen Phosphoroxychlorid, Schiff 133, 360.

Mesocamphersäure, Bildung bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Camphersäureanhydrid, Kachler 169, 170.

Metaverbindungen vgl. die betreffenden Verbindungen.

Methanthren, durch Destillation von Podocarpinsäure mit Zinkstaub erhaltener Kohlenwasserstoff von

Zusammensetzung des Methylanthracens ($C_{15}H_{10}$), Oudemans **170**, 248; pikrat **246**, chinon **248**.

Methanthrol, phenolartige Substanz aus podocarpinsäurem Halk durch trockne Destillation, Oudemans **170**, 261, 267; durch trockne Destillation von Podocarpinsäure **277**.

Methyl, aconsaures, Meilly **171**, 163; α -dibrompropionsäure, Philippi und Tollens **171**, 323; naphthalsäures, Behr und Dorp **172**, 273; podocarpinsäures, Oudemans **170**, 228.

Methylkresolsulfosäure, aus Diso-toluolsulfosäure durch Zersetzung mit Methylalkohol, Hayduck **172**, 217.

Methyloxysulfobensid (Sulfanilsäure), Annaborn **172**, 45.

Milch, Bestimmung ihres Alkaligehaltes, Unlöslichkeit der Alkalien der Milch in Wasser, Bunge **172**, 18.

Moleculärverbindungen, über die Natur derselben, Meißner **172**, 64.

Molybdän, Darstellung des Metalls aus Molybdänsäure und vollständige Befreiung desselben von Oxyd, Liechti und Kempe **172**, 345; Bestimmung **347** und **355**; Atomgewicht aus den Analysen der Oxide berechnet, Meyer **172**, 360.

Molybdänchloride, Liechti und Kempe **172**, 344; pentachlorid **345**; trichlorid **350**; hexachlorid **351**; dichlorid **354**; dichloridhydrat **355**.

Monoamidopodocarpinsäure, Oudemans **170**, 284.

Monobromacrylsäure, aus α -Dibrompropionsäure, Philippi und Tollens **171**, 323; Umwandlung in β -Dibrompropionsäure **327**; β -Monobromacrylsäure, aus β -Dibrompropionsäure, Wagner und Tollens **171**, 340; Darstellung der freien Säure **343**; Äthylester **349**; Anlagerung von Bromwasserstoff **351**; Natriumpro-

ducte bei der Darstellung mit β -Monobromacrylsäure **355**.

Monobromcymol, aus Cymol, verschiedenen Ursprungs, Fittica **172**, 310; Oxydationsproducte desselben **312**.

Monobromhexylester, aus Mannit, und aus Petroleum, Hecht und Strauß **172**, 66; aus Hexylester aus secundärem Hexyljodür **70**.

Monobromnitroäther, Meyer **171**, 49.

Monobromtoluylsäure, aus gebromtem Cymol, verschiedenen Ursprungs, Fittica **172**, 312.

Monochloracrylsäure, aus Dichlorpropionsäureäther, Werigo und Werner **170**, 168.

Monocyanidphenyl, Doebner **172**, 111.

Monojodocin, Stenhouse **171**, 310.

Monojodresorcin, Stenhouse **171**, 311.

Mononitronaphthalin, Darstellung, Beilstein und Kuhlberg **172**, 81; aus α -Amidonitronaphthalin **89**.

Mononitropodocarpinsäure, Oudemans **170**, 224, 226.

Mononitrotoluylsäure, aus Cymol, verschiedenen Ursprungs, Fittica **172**, 309; aus festem Nitrocymol **312**; aus synthetischem Cymol **323**.

Monosulfopodocarpinsäure, Oudemans **170**, 282.

Naphtalipid, Behr und Dorp **172**, 270.

Naphtalin, über die Nitroderivate desselben, Beilstein und Kuhlberg **172**, 81; Synthese durch Zersetzung von Phenylbutylbromid mit Kalk, Annaborn **171**, 283.

Naphtalsäure, durch Oxydation von Acenaphthen entstehende Dicarbonsäure, Behr und Dorp **172**, 265; Constitution; Zersetzung durch Destillation mit Kalk **273**.

Naphtylatale, Aldehydderivate und Verbindungen des sauren schwefeligensauren mit Aldehyden, Pappasogli 171, 188.
 Natron, Gehalt der Pflanzaschen an Natron, Bunge 173, 16.
 Nitroacetyluid, Metanitroparacetoluid, Lorenz 173, 178.
 Nitroathan, Einwirkung von salpetrigsaurem Silber auf Aethyljodür, Meyer 171, 19, Einwirkung von Eisen und Essigsäure 25, Einwirkung von Alkalien 27, Metallderivate 28, Haloidderivate 27, Einwirkung von rauchender Schwefelsäure 53, von englischer Schwefelsäure 54.
 Nitrobromtoluolsulfosäure, Nitrometabromorthosulfotoluolsäure, Weckwarth 173, 200; Nitroorthobromparasulfotoluolsäure aus Nitrodiazotoluolsulfosäure, Hayduck 173, 219.
 Nitrocymol, aus Cymolen verschiedenen Ursprungs, Fittica 173, 313 und 323.
 Nitrodiazotoluol, Cunerth 173, 225.
 Nitrodiazotoluolsulfosäure, Hayduck 173, 217.
 Nitrodibrombenzol (aus festem Dibrombenzol), Verhalten gegen alkoholisches Ammoniak, Meyer und Würster 171, 59.
 Nitrokresolsulfosäure, aus Nitrodiazotoluolsulfosäure, Hayduck 173, 218.
 Nitromethan, Meyer 171, 32.
 Nitronaphtaleise, ist wahrscheinlich Trinitronaphtalin, Beilstein und Kuhlberg 169, 93.
 Nitropentan, Meyer 171, 49.
 Nitropropan, normal-, Meyer 171, 36, pseudo- 39.
 Nitrosulfotoluolsäure vgl. Nitrotoluolsulfosäure.
 Nitrotoluidin (Metanitroparatoluidin), aus festem Toluidin, Lorenz 173, 178; aus flüssigem Dinitrotoluol, Cunerth 173, 221, 225, Derivate des Orthonitroparatoluidins 228.
 Nitrotoluol, Metanitrotoluol, aus der Diazoverbindung des nitrirten

festen Toluidins, Lorenz 173, 178.
 Nitrotoluolsulfosäuren, Darstellung, Trennung der isomeren Orthonitroparasulfosäure und Paranitronitrosulfosäure, Weckwarth 173, 193; Paranitroorthosulfotoluolsäure, Jensen 173, 230, Chlorür 232; Amid 233.
 Nitrotoluylsäure vgl. Mononitrotoluylsäure.
 Nitroverbindungen, der Fettreihe, Meyer 171, 14, Salpetrigäther, 8 und Nitroverbindungen, Versuche über Bildung derselben 1, II. nitrirte Kohlenwasserstoffe der Fettreihe 19, tabellarische Zusammenstellung der Reactionen der nitrirten Kohlenwasserstoffe der Sumpfgasreihe mit Metallsalzen 42.
 Octylsäure, aus dem ätherischen Oel von *Pastinaca sativa*, Boissac 171, 380.
 Oelbildendes Gas, Verhalten gegen stark oxogenisirten Sauerstoff, Houzeau und Renard 170, 124.
 Oenanthol, Siedepunkt, Grimshaw und Schorlemmer 170, 141.
 Anmerkung; Naphtylaminderivat desselben, Pappasogli 171, 139.
 Oenanthylsäure, aus *Ricinusöl*, Grimshaw und Schorlemmer 170, 137, Darstellung 141.
 Omphacit, Analysen der Omphacite aus oberfränkischen Eklogiten nach Fikentscher, Gerichten 171, 196.
 Orcin, Einwirkung von Brom, Liebermann und Dittler 169, 263; Jodderivate, Stenhouse 171, 310.
 Orthoverbindungen vgl. die betreffenden Verbindungen.
 Oxaluramid, Bildung aus parabansaurem Ammoniak durch isomere Umwandlung, Menschutkin 173, 277.

Oxalursäure, Bildung aus Parabansäure durch Einwirkung von Wasser oder Alkalien auf deren Alkalisalze, Menschutkin 1876, 80; Kaliball 89.
 Oxybenzoësäure, über sein Condensationsprodukt, derselben, Barth und Senhoffer 1870, 100.
 Oxybuttersäure, von Saccharaldehyd, Saytzeff 1871, 378.
 Oxycrotonsäure, Olaus 1867, 199.
 Oxyformol, Fittica 1873, 324.
 Oxyulfobenzid, Annaheim 1873, 28; Darstellung aus Phenol und Schwefelsäure 29 und 36; Verhalten gegen Schwefelsäure 30, gegen Salzsäure und chlorsaures Kal 38, gegen Brom 41, gegen Jod und Quecksilberoxyd 44.
 Ozobenzin, Product der Einwirkung von Ozon auf Benzol, Hantzsch und Renard 1870, 123.
 Ozon, Einwirkung auf Kohlenwasserstoffe, Houzeau und Rösler 1870, 123; Verhalten zu Wasser, Schöne 1871, 37.
 Parabansäure, Salze derselben, Menschutkin 1873, 73; Darstellung 74; Existenz eines Hydrates angezweifelt 75; Anmerkung, Umwandlung in Oxalursäure 80 und 90.
 Paramylum, Oxydationsproducte mittelst Brom, Wasser und Silberoxyd, Habermann 1873, 18.
 Paraoxybenzoësäure, Verhalten gegen Phosphoroxchlorid, Schiff 1873, 360.
 Para-Verbindungen vgl. die betreffenden Verbindungen.
 Pentabromorbin, Liebermann und Dittler 1869, 252 und 263.
 Pentabromobenzoin, Liebermann und Dittler 1869, 255; Feststellung der Formel C_6HBr_5O , durch Bestimmung der bei seiner Bildung verbrauchten Brom- und gebildeten Bromwasserstoffmenge 258, Verhalten zu salpetersaurem Silber und beim Erhitzen 259.

P.

Parabansäure, Salze derselben, Menschutkin 1873, 73; Darstellung 74; Existenz eines Hydrates angezweifelt 75; Anmerkung, Umwandlung in Oxalursäure 80 und 90.
 Paramylum, Oxydationsproducte mittelst Brom, Wasser und Silberoxyd, Habermann 1873, 18.
 Paraoxybenzoësäure, Verhalten gegen Phosphoroxchlorid, Schiff 1873, 360.
 Para-Verbindungen vgl. die betreffenden Verbindungen.
 Pentabromorbin, Liebermann und Dittler 1869, 252 und 263.
 Pentabromobenzoin, Liebermann und Dittler 1869, 255; Feststellung der Formel C_6HBr_5O , durch Bestimmung der bei seiner Bildung verbrauchten Brom- und gebildeten Bromwasserstoffmenge 258, Verhalten zu salpetersaurem Silber und beim Erhitzen 259.

Pentacetylgerbsture, Schiff 1870, 66.
 Pentachlorbenzol, Nichtexistenz vgl. (Isomeren), Darstellung, Ladenburg 1873, 335, 344.
 Pentachlorobenzoin, Liebermann und Dittler 1869, 255.
 Pentachlorobenzoin, Liebermann und Dittler 1869, 255.
 Phenol, Einwirkung auf Amide, Graessche 1871, 140.
 Phtalyltetrabromsäure, Annaheim 1873, 33 Anmerkung.
 Phenyltrigulfosäure, Senhoffer 1870, 110; aus Oxyulfobenzid durch Schwefelsäure erhalten, Annaheim 1873, 30.
 Phenylbenzoësaures aus Phenol und Benzoin, Graessche 1873, 141; essigsaures 149; aus salicylsäurem Methyl und Benzoin 149.
 Phenylbutylen, Synthese aus Benzoylchlorid und Allyljodür mit Natrium, Aronheim 1873, 249, Eigenschaften 277.
 Phenylbutylenbromid, Aronheim 1873, 229.
 Phenylcrotonylen, Annaheim 1871, 230.
 Phenylendiamin (Schmelzpunkt 99°) aus Bromnitroamidbenzol, Geyer und Wörster 1871, 68.
 Phenylmonobrompropionsäure, durch Oxydation von Phenylbutylenbromid erhalten, Aronheim 1871, 240.
 Phenylpropionsäure, aus Phenylpropylalkohol, Rügheimer 1873, 124.
 Phenylpropyl, benzoësaures und essigsaures, Rügheimer 1873, 128.
 Phenylpropylalkohol, über den normalen, aus Zimmtalkohol durch Wasserstoffaddition entstehenden, Rügheimer 1873, 122, ist Hauptbestandtheil des käuflichen Zimmtalkohols 125.
 Phloretin, Darstellung und Derivate desselben, Schiff 1873, 356.
 Phloretinsäure, Darstellung, Schiff 1873, 357.
 Phloridzin, Umwandlung in Phloretin, Schiff 1873, 357.

Phloroglucin, Darstellung, Schiff **173**, 358.
 Phlorol, aus dem ätherischen Oel von *Arnica montana*, Sigel **170**, 355.
 Phloroläthyläther, Sigel **170**, 355.
 Phoron, Bildungsweg aus Campher-säure, Kachler **169**, 204.
 Pikrinsäure, Verbindung mit Essig-säureanhydrid, Acetylpikrat, Essigsäure- α -Dinitrophenylester, Tommasi und David **169**, 167.
 Pimelinsäure, aus Campher-säure durch Schmelzen mit Kalihydrat erhalten, Kachler **169**, 168, Salze 170, Äthylester 172, Anhydrid 172, Chlorid 173, tabellarische Zusammenstellung der Angaben verschiedener Beobachter über die Eigenschaften der Säuren $C_7H_{12}O_4$ von verschiedener Abstammung 176.
 Piperin, über die Constitution desselben und seiner Spaltungsproducte, IV. Abhandlung, Fittig und Mielck **173**, 134.
 Piperinsäure, über die Constitution derselben, Fittig und Mielck **173**, 134.
 Piperinsäuretetraabromid, Fittig und Mielck **173**, 137.
 Podocarpinsäure, Oudemans **170**, 213, Bildung von Nitrokörpern aus derselben 224, Einwirkung von Schwefelsäure 231, Reduction der Nitrosäuren 234, Einwirkung von Brom 235, Einwirkung von Acetylchlorid 238, Constitution der Podocarpinsäure 240 und 279, Destillation mit Zinkstaub 243, trockene Destillation des Kalksalzes 249, Uebersicht der bei der trockenen Destillation des Kalksalzes erhaltenen Ergebnisse 269, trockene Destillation der reinen Podocarpinsäure 271.
 Podocarpus cupressina, Harz derselben nach de Vry, Oudemans **170**, 214.
 Polyacetene, Heintz **169**, 114.
 Polyolefine, Producte polymerer Condensation der Kohlenwasserstoffe der Äthylenreihe, Gorisnow und Butlerow **169**, 143.

Propionsäure, aus Acrylsäure durch nascenten Wasserstoff, Linne-mann **171**, 296; Darstellung vermittelt Äthylcyanur, Philippi und Tollens **171**, 315.
 Anmerkung.
 Propionsaures Blei, Philippi und Tollens **171**, 327.
 Propionylhexaoxydiphenyl, Liebermann **169**, 243.
 Propylat: α -Dibrompropionsaures, Philippi und Tollens **171**, 324.
 Propylen, Polymerisirung durch Schwefelsäure und Fluorbor, Gorisnow und Butlerow **169**, 149.
 Proteinstoffe, 2. Abhandlung, Zersetzung durch Salzsäure und Zinnchlorür, Hasiwetz und Hasenmann **169**, 150.
 Protocatechuinsäure, aus Hydropiperinsäure durch schmelzendes Kalihydrat, Fittig und Mielck **173**, 163.
 Pyroschwefelsaures Eisenoxyd, vgl. Eisenoxydulanhydrosulfat.
 Pyroweinsäure, isomere Äthylmalonsäure, Tupoleff **171**, 243.

R.

Resorcin, Einwirkung von Brom auf dasselbe, Liebermann und Dittler **169**, 257.
 Rufigallussäure, Constitution, Acetyl-derivate, Schiff **170**, 81, Bildung aus Gerbsäure durch Einwirkung concentrirter Schwefelsäure 85.

S.

Salicylsäure, aus Kresolsulfosäure durch schmelzendes Kalihydrat, Hayduck **173**, 214.
 Salpetersäure, Zersetzung in der Wärme, Carius **169**, 273, 310, 331; Reaction auf dieselbe mit Sulfopodocarpinsäure, Oudemans **170**, 232; Constitution, Meyer **171**, 8; Nachweis und quantitative Schätzung mittelst Eisennitrat, Bolas **173**, 106.
 Anmerkung:

Salpetersaures Silber, Einwirkung auf Aethyljodür, Meyer 171, 46.

Salpetrigäther, Meyer 171, 1, specif. Volum verschiedener 9.

Salpetrigsäure-Aethyläther, Bildung aus salpetrigsaurem Silber und Aethyljodür, Meyer 171, 21.

Schwefel, Chloride und Oxychloride desselben, Michaelis 170, 1, Vierfach-Chlorschwefel 6, -oxytetrachlorid $S_4O_4Cl_4$ 22.

Schwefelcyanäthyl, Meyer 171, 47.

Schwefelharnstoff, Einwirkung auf Amidobenzoësäure, Rathke und Schäfer 169, 108.

Schwefelharnstoff - Benzoësäure, $OS(NH_2.C_6H_4.COOH)_2$, Rathke und Schäfer 169, 102; Entschwefelung, Griess 172, 168.

Schwefelkohlenstoff, in einem Benzolvorlauf, Holbing 172, 283.

Schwefelmetalle, Bildung derselben durch Sulfurete des Ammoniums und der Alkalien, Priwoznik 171, 110.

Schwefeloxytetrachlorid vgl. bei Schwefel.

Schwefligsaures Natron, Einwirkung auf Aethylidenchlorür, Bunte 170, 317.

Schwefelwasserstoff, Austreibung aus Salzsäure haltenden Lösungen ohne Verlust von Salzsäure, Liechi und Kempe 169, 348.

Selensäure, Isosterismus ihrer Salze mit chromsauren, Schröder 172, 279.

Senfölsenzoësäure, $OSN.C_6H_4.COOH$, Rathke und Schäfer 169, 108; Bildung aus Schwefelharnstoff-Benzoësäure und Salzsäure 105, Verbindung mit Anilin 106.

Silber, specif. Wärme des gegossenen chemisch reinen, Mixer und Dana 169, 389.

Silicate, über die Constitution der natürlichen, Hamaker 169, 131; über die Formulirung derselben, Wartha 170, 330.

Silicium, spec. Wärme des krystallisirten, Mixer und Dana 169, 389.

Spargeln, abnorme Harnbestandtheile nach Genuss derselben, Hilger 171, 208.

Stärke vgl. Amylum.

Stickstoff, Bestimmung, Ersatz des Natronkalks bei der Will-Varrentrapp'schen Methode durch eine Mischung von Kalkhydrat mit kohlensaurem oder schwefelsaurem Natron, Johnson 169, 69.

Stickstoffoxyde, Versuche zur Einführung in Fettkörper, Meyer 171, 15.

Storax, Gehalt an Phenylpropylester, Rügheimer 172, 125, 127.

Styracon, ist wahrscheinlich Phenylpropylalkohol, Rügheimer 172, 127.

Succinaldehyd ($C_4H_6O_2$?), durch Reduction von Succinylchlorid, Saytzeff 171, 264, Verhalten zu Baryt und Kalk, Oxybuttersäure 270, Oxydation 279, Verhalten zu Silberoxyd 281, zu Phosphorsuperchlorid 286.

Succinaldehyd-säure $HOHC.CH_2.CH_2.COOH$, Saytzeff 171, 261.

Succinylchlorid, Reduction durch Natriumamalgam und Eisessig, Saytzeff 171, 258.

Sulfanisolid vgl. Methyloxysulfobenzid.

Sulfitoluoel vgl. Toluolsulfosäure.

Sulfobromtoluolsäure vgl. Bromtoluolsulfosäure.

Sulfocamphylsäure (Sulfocampher-säure), Kachler 169, 178, Salze 180, Verhalten gegen Salpetersäure (Sulfopimelinsäure) 181, gegen schmelzendes Kalihydrat (Verbindung $C_9H_{12}O_2$) 183, Constitution 203.

Sulfobutylsäure vgl. Butylsulfosäure.

Sulfocarbamidobenzoësäure vgl. Schwefelharnstoffbenzoësäure.

Sulfocarbonylchlorid, $CSCl_2$, Einwirkung auf Amide, Rathke und Schäfer 169, 101; auf Amidobenzoësäure 101, auf Benzamid 107, Spaltung in Schwefelkohlenstoff und Chlorkohlenstoff 109.

Sulfokresolsäure vgl. Kresolsulfosäure.
 Sulfoorthotoluidinsäure vgl. Toluidinsulfosäure.
 Sulfopimelinsäure, Kachler 189, 181.
 Sulfotoluolsäure vgl. Toluolsulfosäure.
 Sulfotolylsäuren, isomere, Fittica 189, 327, Darstellung aus Thymocymolmercaptan 328.
 Sulfphenylamylolol vgl. Amyloxysulfobenzid.
 Sulfurylhydroxylchlorid, $\text{SO}_2 \cdot \text{OH} \cdot \text{Cl}$, Darstellung und Umsetzung mit Vierfach-Chlorschwefel, Michaelis 170, 24.
 Sumpfgas, Bildung aus Kohlenoxyd und Wasserstoff durch Electricität, Brodie 169, 270.
 Tannin, natürliches, Constitution, Verwandlung in Pentacetylgerbsäure, Schiff 170, 72.
 Tellur, Löslichkeit in Schwefelsäure, Hilger 171, 211.
 Terebinsäure, aus Colophonium mittelst Salpetersäure erhalten, Schröder 172, 99, Darstellung aus Terpentinöl 100.
 Tereben, Nachweis im Cymol durch Terpinbildung, Guareschi 171, 147.
 Terephthalsäure, aus Terpentinöl durch Oxydation mit Salpetersäure, Schröder 172, 101; aus Diphenylcarbonsäure, Doebner 172, 115.
 Terpentinöl, Oxydation durch Salpetersäure, Schröder 172, 100.
 Tetrabromoxypiperhydronsäure, Fittig und Mielck 172, 153.
 Tetrabromoxysulfobenzid, Annahme 172, 41.
 Tetrabrompiperhydronsäure vgl. Piperinsäuretetrabromid.
 Tetracetyllagssäure, Schiff 170, 79.
 Tetracetylrufigallussäure, Schiff 170, 83.
 Tetrachlorbenzol, Ladenburg 172, 344.
 Tetrachloroxysulfobenzid, Annahme 172, 38.

Tetrajodoxysulfobenzid, Annahme 172, 44.
 α -Tetranitronaphtalin, Beilstein und Hühner 169, 99.
 Thermolyse vgl. Dissociation.
 Thiotymole, Fittica 172, 324.
 Thymochinon, aus dem ätherischen Oel von Arnica montana, Sigel 170, 860, Methyläther desselben 361.
 Thymocymol vgl. Cymol.
 Thymol vgl. Oxycymole.
 Titanbiseny von, äthnermer Zusammensetzung $(\text{Fe}_2\text{O}_3)^2(\text{TiO}_2)^5$, Gerichten 171, 205.
 Toluchinone, gechlorte, aus Toluidinsulfosäure, Hayduck 172, 209.
 Toluidin (ortho-), Ueberführung in Sulfosäuren, Gerver 169, 374, Verhalten gegen Brom 379; flüssiges (1,3), früher Ortho- jetzt Meta-Toluidin, Darstellung aus krystallisiertem Toluidin mittelst der Diazoverbindung von dessen Nitroderivat, Lorenz 172, 177, Verhalten der drei Toluidine gegen Chromsäure, Salpetersäure, Chlorkalk tabellarisch zusammengestellt, 180, quantitative Bestimmung des festen Paratoluidins neben flüssigem Ortho- oder Pseudotoluidin, 190; Ortho- aus flüssigem Dinitrotoluol, Cunerth 172, 225.
 Toluidindisulfosäure, Metatoluidindisulfosäure, Lorenz 172, 188.
 Toluidinsulfosäure, aus Orthotoluidin, Gerver 169, 373; Meta-amidoorthosulfotoluolsäure, Lorenz 172, 186; Darstellung, Trennung der isomeren Paratoluidinorthosulfosäure und Orthotoluidinparasulfosäure, Weckwarth 172, 193; Paraamidoorthosulfotoluolsäure, Verhalten gegen rauchende Salpetersäure, Umwandlung in eine Nitrodiazoverbindung, Weckwarth 172, 193; Orthoamidoparasulfotoluolsäure, Hayduck 172, 204, Chlorür derselben 206, Amid 207, Verhalten gegen schmelzendes Kalihydrat, Anthranilsäure 207, gegen Braunstein und Schwefel-

...säure, Balasäure und chlorsaures
Kalk, Toluochinone: 309, Verhalten
gegen Brom- Si ; Diazoverbindung
212; Paratoluolsulfotoluol-
säure, Jensen 173, 230, 233.
Toluolbisulfid, durch Oxydation
von Toluolsulphydrat, Hübner
und Post 169, 51.
Toluolsulphydrat (Toluenesulfid),
Hübner und Post 169, 1180
und 51.
Toluolsulfamidsäure ($\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH}_2$), Hübner und Post
169, 29 und 51, Jensen
173, 236.
Toluolsulfchlorid ($\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Cl}$), Hübner und Post 169,
29 und 50; Jensen 173, 236.
Toluolsulfosäure (β -ortho-) aus para-
Bromtoluolsulfosäure mittelst
Natriumamalgam, Hübner und
Post 169, 27, (meta-) aus
ortho-Bromtoluolsulfosäure durch
Natriumamalgam 47; aus Ortho-
toluidinsulfosäure mittelst der
Diazoverbindung, Gerver 169,
883, Amid derselben 884; Ortho-
sulfotoluolsäure, aus der Diazo-
verbindung der Toluidinsulfosäure,
Jensen 173, 236.
Toluylendiamin, Cunerth 173,
228.
Toluylsäure, Trennung der Ortho-
und Para-Säure durch Krystalli-
sation der Kalksalze, Jannasch
und Hübner 170, 120.
Tribromtoluidin, aus Orthotoluidin-
sulfosäure, Gerver 169, 878,
aus Orthotoluidin 879; aus Meta-
amidotoluolsulfosäure, Lorenz
173, 187.
Tribromorcichinen, Liebermann
und Dittler 169, 264.
Tribromresochinon, $\text{C}_6\text{HBr}_3\text{O}_2$, Lie-
bermann und Dittler 169,
261.
Tricarbalylsäure, aus Dichlorglycid
durch Cyankalium, Claus 170,
181.
Trichlororthotoluchinon, Hayduck
173, 210.
Trichlortoluhydrochinon, Hayduck
173, 211.
Triisobutylen, Gorisainow und
Butlerow 169, 149.

Trimellithsäure, durch Oxydation
von Colophonium mit Salpeter-
säure, Schröder 173, 92, //
Trimellithsäureanhydrid, Schröder
173, 97, //
Trimethylacetonitril vgl. Butyl-
cyanid 173, 151.
Trimethylamin, Einwirkung auf
Chloral, Meyer und Dulk
171, 76.
Trimethyllessigsäure, Isomere der
Valeriansäure aus tertiärem Butyl-
cyanid, Butlerow 170, 151.
Trinitronaphtaline, Beilstein und
Kuhlberg 169, 91, Trini-
tronaphtalin 94, β Trinitronaph-
talin 95, 97.
Triphoretid, Schiff 173, 356.
Tyrosin, durch Zersetzung von
Casein mit Salzsäure und Zinn-
chlorür erhalten, Hlasiwets
und Habermann 169, 160.

U.

Untersalpetersäure, Einwirkung auf
Amylen, Meyer 171, 6, Con-
stitution 8.
Uvinsäure, Zersetzungsproduct der
Brenztraubensäure, Böttinger
173, 240, 242, Zersetzungen
246, Bildung bei Destillation der
Brenztraubensäure 258, Constitu-
tion 260.
Uvitinsäure, Zersetzungsproduct der
Brenztraubensäure, Böttinger
173, 258, Constitution 261.
Uvitonsäure, Zersetzungsproduct
der Brenztraubensäure, Bötting-
er 173, 264.

V.

Vierfach-Chlorschwefel vgl. Schwe-
felchloride.
Vierfach-Jodkohlenstoff, Gustav-
son 173, 178.
Volum, Untersuchungen über die
Volumconstitution fester Körper,
Schröder 173, 278.

W.

Wasser vgl. Krystallwasser.
Wärme, specifische, des Zirkoniums,

Silichaus und Bons, Mixter und Dana 169, 368.
 Wermuthöl, Beilstein und Kupfer 170, 290, enthält Essigsäure 294, Cymol aus demselben 294.
 Werthigkeit, Hübner 169, 66.

X.

Xylylchlorid, Verhalten gegen Wasser bei 210°, Dorp 169, 209.
 Xylol, (Ortho-) aus flüssigem Bromtoluol, Jannasch und Hübner 170, 117; krystallisirtes (Paradimethylbenzol), Jannasch 171, 79.

Xylylxylol, flüssiger Kohlenwasserstoff aus Xylylchlorid durch Zersetzung mit Wasser bei 210°, Dorp 169, 211.

Z.

Z.

Zimmtalkohol, Verhalten gegen Wasserstoff im stat. nasc., Umwandlung in Phenylpropylalkohol, Rügheimer 170, 123.
 Zirkonium, spec. Wärme des krystallisirten, Mixter und Dana 169, 390.
 Zweifach-Chlorschwefel vgl. Schwefelchloride.

Autorenregister.

Annahaim (J.), über Oxysulfo-
benzid und einige neue Derivate
desselben 179, 28.

Aronheim (B.), Synthese des
Phenylbutylens 172, 219.

B.

Barth (L.) und Senhofer (C.),
über ein Condensationsproduct
aus der Oxybenzoësäure 170,
100.

**Behr (Arno) und van Dorp (W.
A.),** über Acenaphten und Naph-
talsäure 172, 263.

**Beilstein (F.) und Kuhlberg
(A.),** über die Nitroderivate des
Naphthalins 169, 81.

**Beilstein (F.) und Kupffer
(A.),** über Cymole 170, 282.

—, über Wermuthöl 170, 290.

—, über Cuminsäure 170, 301.

Böttlinger (Dr. C.), über einige
Zersetzungen der Brenztrauben-
säure 172, 239.

Bolas (T.), über Eisenoxydulan-
hydrosulfat 170, 106.

Brodie (B. C.), über eine Synthese
von Sumpfgas und Arsenensäure
und die electrische Zersetzung
des Kohlenoxyds 169, 270.

Bunge (G.), über den Natrongehalt
der Pflanzensachen 172, 116.

Bunte (Hant), über Äthylaldehyd-
schweflige Säure Salze und die Ein-
wirkung des schwefligsauren Na-
trons auf Äthylidenchlorid 170,
205.

Butlerow (A.) über Trimethyl-
essigsäure 170, 151.

**Butlerow (A.), und Gorjainow
(W.)** vgl. Gorjainow und But-
lerow.

C.

Carius (L.), über die Zersetzung
der Salpetersäure in der Wärme
169, 273.

Claus (Ad.), zur Kenntniss des
Dichlorglycids 170, 125.

—, über die Einwirkung von Cyan-
kalium auf Dichlorglycid 170,
126.

Cunerth (D. O.), über ein neues
Nitrotoluidin 172, 221.

D.

Dana (E. S.) und Mixter (W. G.)
vgl. Mixter und Dana.

David (H.) und Tommasi (D.)
vgl. Tommasi und David.

**Dieckmann (A.) und Jannasch
(P.)** vgl. Jannasch und Dieck-
mann.

**Dittler (Aug.) und Liebermann
(C.)** vgl. Liebermann und
Dittler.

Doebner (Oskar), über die Cyan-
und Carboxylderivate des Diphe-
nyls 172, 102.

Dorp (W. A. van), Synthese des
Anthracens und des Dimethyl-
anthracens 169, 207.

Dorp (W. A. van) und Behr (A.)
vgl. Behr und Dorp.

Dulk (L.) und Meyer (V.) vgl.
Meyer und Dulk.

F.

Fittica (F.), über Cymole 173,
308.

Fittig (Rudolph), Versuche zur
Synthese des Allylbensols 173,
132.

Fittig (R.) und Mielsch (W. H.),
Untersuchungen über die Consti-
tution des Piperins und seiner
Spaltungsproducte Piperinsäure-
und Piperidin 173, 184.

Flawitzky (R.), über die isomeren
Amylene aus Essigsäurealko-
hohol 173, 304.

G.

Gerichten (Dr. v.), über den
oberfränkischen Eklogit 171,
185.

—, Einige über eine Methode zur
Analyse krystallinischer Gesteine
171, 200.

—, über ein Titanisen von abnor-
mer Zusammensetzung 171, 206.

Gerzer (F.), über die Sulfoortho-
stolidinsäure 173, 373.

Gorainow (W.) und Butlerow
(A.), über die Polyolene und die
Umwandlung von Acetylen in
Aethylalkohol 173, 146.

Grabowsky (N.) und Saytzeff
(A.), über einige Schwefel-
derivate der primären Butylalkohole 171,
357.

Gräbe (G.), Berichtigung in Be-
trieb des Carbasolins 173, 82.

Griess (Peter), über die Ent-
schwefelung des Schwefelbarbi-
tostoffbenzoesäure-Diorthoxyldi-
carbanilid 173, 168.

Grünshelw, Harry und Schürf
Schemmer (Gael), über die Oenan-
thylsäure und den normalen
Heptylalkohol 173, 187.

Gwasschobi (Dr. J.), Einwirkung
von Amidon auf Phosphor 171,
140.

—, über die Geschichte des Graphits
171, 140.

Gustavsen (M. G.), über den Vier-
fach-Jodkohlenstoff 173, 179.

H.

Habermann (J.), verbessertes Luft-
bad zum Erhitzen zugeschmolze-
ner Röhren 173, 9.

—, über die Oxydationsproducte
des Amylums und Paramylums
mit Brom, Wasser und Silberoxyd
173, 11.

Habermann (J.) und Hiasiwetz
(M.), über die Hiasiwetz und Ha-
bermann.

Hässelbarth (P.), über α -Para-
bromsulfinbenzoesäure 173, 12.

—, über α -Parabromsulfinnitrotoluol
173, 10.

—, über β -Parabromsulfinnitrotoluol
173, 23.

Hässelbarth (P.) und Retschy
(G.), und Post (J.), vgl. Rets-
chy, Hässelbarth und Post.

Haushofer (K.), über die Con-
stitution natürlicher Silicate 173,
181.

Hayduck (Dr. M.), über die Ortho-
amidoparansulfotoluolsäure 173,
204.

Hecht, Otto und Strauß (Ju-
lius), über das normale Hexylen
und einige Derivate desselben
173, 82.

Heintz (W.), Note über ein Poly-
aceton 173, 114.

—, über die Darstellung des Ala-
nins mittelst Cyankalium und
einen dabei als Nebenproduct er-
haltenen Körper (Lactylharnstoff)
173, 120.

Hebling (K.), Untersuchung eines
Benzolvorlaufs 173, 281.

—, Untersuchung eines neuen Erd-
harzes 173, 297.

d'Henry (L.), Anwendung des ein-
farbigen Lichtes, den Natron-
flamme zur Erkennung des Far-
benwechsels der Leuchtstoffe
bei der alkalimetrie, 173, 272.

Hilger (A.), über abnorme Harz-
bestandtheile nach dem Gese-
te des Spongelphosphors 171,
158.

—, über die Eigenschaften von Tellur und
Selen 173, 212.

—, über die quantitative Bestim-

Leitung von Jod im Harne 1701, 212.
 Hintz (F.), über Chromdioxyd 160, 367.
 Hlasiwetz (H.) und Haber-
 mann (J.), über die Protein-
 stoffe. Zweite Abhandlung 169,
 150.
 Horstmann (A.), Theorie der
 Dissociation 170, 192.
 Hrvaty (A.), einfache Misch-
 tung zum Filtriren bei höheren
 Temperaturen 171, 135.
 Potzeau (A.) und Renard (A.),
 über die Einwirkung des Ozons
 auf Kohlenwasserstoffe 170, 123.
 Hübner (H.), über die Stellung
 der Bestandtheile in den aus
 Brom und Toluol gebildeten
 Bromtoluolen 169, 57.
 —, über Gesetzmäßigkeiten im
 Krystallwassergehalt 169, 62.
 —, über Molecularverbindungen
 169, 64.
 —, über Werthigkeit 169, 68.
 Hübner (H.) und Jannasch
 (P.) vgl. Jannasch und Hüb-
 ner.
 Hübner (H.) und Post (J.), über
 Bromtoluole und das Verhalten
 ihrer Wasserstoffatome. Erster
 Theil 169, 1.
 Jannasch (Paul), Darstellung
 und Untersuchung von krystal-
 lisirtem Xylol (Paradimethyl-
 benzol) 171, 79.
 Jannasch (Paul) und Dieck-
 mann (A.), Parabromtoluylsäure
 aus krystallisirendem Bromxylol
 171, 83.
 Jannasch (Paul) und Hübner
 (H.), Orthoxylol aus dem durch
 Brom und Toluol gebildeten
 flüssigen Bromtoluol 170, 117.
 Jensen (Dr. F.), über die Par-
 amidoorthosulfotoluolsäure 170,
 230.
 Jerofejew (M.), krystallogra-
 phische Untersuchung des cymel-
 schwefelsauren Kalks 170, 207.
 Johnson (S. W.), über die Be-
 stimmung des Stickstoffs 169, 69.

Kachler (J.), Studien über die
 Verbindungen aus der Campher-
 gruppe. 2. Vierte Abhandlung
 169, 168.
 Kämmerer (H.), Beiträge zur
 Kenntniss der Citronensäure
 170, 176.
 —, Notiz über citraconsaures Ba-
 rium 170, 191.
 Kempe (B.) und Liechti (Dr. L.
 P.) vgl. Liechti und Kempe.
 Kottal (Franz), über gährungs-
 capronsaure Salze 170, 95.
 Kuhlberg (A.) und Beilstein
 (F.) vgl. Beilstein und Kuhl-
 berg.
 Kupffer (A.) und Beilstein
 (F.) vgl. Beilstein und
 Kupffer.
 Ladenburg (A.), zur Constitution
 des Benzols 170, 331.
 Liebermann (C.) über die in roher
 Gährungsbuttersäure enthaltene
 Capronsäure 170, 89.
 Liebermann (Carl), über Cöro-
 nion und dessen Derivate 169,
 221.
 Liebermann (G.) und Dittler
 (Aug.), über Pentabromresorcin
 und Pentabromorcin 169, 252.
 Liechti (Dr. L. P.) und Kempe
 (B.), über die Chloride des Mo-
 lybdäns 169, 344.
 Linnemann (Ed.), Berichtigung
 170, 211.
 Beiträge zur Feststellung der
 Lagerungsformel der Allylver-
 bindungen und der Acrylsäure
 171, 291.
 Lorenz (F.), über das Metatolui-
 din 172, 177.
 —, Notiz über die quantitative Be-
 stimmung des Paratoluidins neben
 Orthotoluidin 172, 190.
 Ludwig (E.), über den Atakamit
 169, 74.
 Meilly (Franz), über Aconsäure
 171, 153.
 Menschutkin (N.) über die
 Salze der Parabansäure 172, 73.

Menschutkin (N.), über oxal-saures Kalium und die Bestimmung der Alkalimetalle in den Salzen der zur Harnsäuregruppe gehörenden Säuren 172, 89.

Meyer (Lothar), über das Atomgewicht des Molybdäns 169, 360.

Meyer (Victor), über die Nitroverbindungen der Fettreihe. Erste Abhandlung 171, 1.

Meyer (Victor) und Dulk (L.), Untersuchungen über die Constitution einiger Chloralverbindungen 171, 65.

Meyer (Victor) und Wurster (C.), über einige Abkömmlinge des festen Dibrombenzols 171, 57.

Michaelis (A.), über die Chloride und Oxychloride des Schwefels 170, 1.

Mielck (W. H.) und Fittig (R.) vgl. Fittig und Mielck.

Mixter (W. G.) und Dana (E. S.), spezifische Wärme des Zirconiums, Siliciums und Bors 169, 388.

Mehr (F.), Theorie der Dissociation oder Thermolyse 171, 361.

Müller (F. C. G.), über Orthobromsulfinittoluol 169, 42.

—, über Metasulfitoluol 169, 47.

Müller (F. C. G.), Retschy (G.) und Post (J.) vgl. Retschy, Müller und Post.

O.

Oudemans (A. C. jan.), Untersuchungen über die Podocarpinsäure 170, 218.

P.

Papasogli (Dr. G.), über Aldehydderivate des Naphtylamins 171, 137.

Philippi (O.) und Tollens (B.), über die α -Bibrompropionsäure 171, 313.

—, über die α -Monobromacrylsäure und Ueberführung der α -Bibrompropionsäure in β -Säure 171, 333.

Post (J.), über Toluolsulfinhydrat (Ortho) 169, 30.

Post (J.) und Hübner (H.) vgl. Hübner und Post.

Post (J.) und Retschy (G.), über α -Parabromsulfitoluol 169, 7.

Post (J.), Retschy (G.) und Hasselbarth (P.) vgl. Retschy, Hasselbarth und Post.

Post (J.), Retschy (G.) und Müller (F. C. G.) vgl. Retschy, Müller und Post.

Priwoznik (H.), über die Bildung von Schwefelmetallen durch Sulfurete des Ammoniums und des Alkalien 171, 110.

R.

Rathke (B.) und Schäfer (P.), über die Einwirkung von Sulfo-carbonylchlorid auf Amide 169, 101.

Renard (A.) und Houseau (A.) vgl. Houseau und Renard.

Renesse (J. J. van), über Octyl- und Caprylsäure 171, 380.

Retschy (G.), über Orthobromsulfinbenzoesäure 169, 45.

Retschy (G.), Hasselbarth (P.) und Post (J.), über β -Parabromsulfitoluol 169, 15.

Retschy (G.), Müller (F. C. G.) und Post (J.), über Orthobromsulfitoluol 169, 31.

Retschy (G.) und Post (J.) vgl. Post und Retschy.

Retschy (G.) und Terry (N.) vgl. Terry und Retschy.

Rügheimer (Leopold), über den normalen Phenylpropylalkohol und das Allylbenzol 172, 122.

S.

Saytzeff (A.), über die Reduction des Succinylchlorids 171, 258.

Saytzeff (A.) und Grabowsky (N.) vgl. Grabowsky und Saytzeff.

Schäfer (P.), über Dibenzamid 169, 111.

Schäfer (P.) und Rathke (B.) vgl. Rathke und Schäfer.

Schiff (Hugo), Untersuchungen über die Natur und Constitution der Gerbsäure **170**, 43.

—, über Chromsuperoxyd **171**, 116.

—, ein Condensationsproduct des Glyoxals **172**, 1.

—, über Derivate des Phloretins **172**, 356.

Schorlemmer (C.) und Grimshaw (H.) vgl. Grimshaw und Schorlemmer.

Schöne (Em.), über das Verhalten von Ozon und Wasser zu einander **171**, 87.

Schreder (Josef), über die Oxydationsproducte des Colophoniums und des Terpentins **172**, 93.

Schröder (Dr. H.), Untersuchungen über die Volumconstitution fester Körper **172**, 278.

Senhofer (C.), über Phenolsulfosäure **170**, 110.

Senhofer (C.) und Barth (L.) vgl. Barth und Senhofer.

Sigel (Otto), über die Bestandtheile des Arnicawassers und des ätherischen Arnicaöls **170**, 345.

Skalweit (Joh.), über die Umwandlung von Cinchonidin in eine Oxybase **172**, 102.

Stenhouse (John), Beiträge zur Geschichte des Orcins: Ueber die Jodderivate des Orcins **171**, 310.

Straufs (J.) und Hecht (O.) vgl. Hecht und Straufs.

Symons (R.) und Zincke (Th.), über Benzilsäure und Diphenyl-essigsäure **171**, 117.

T.

Terry (N.), über Orthosulfitoluol **169**, 27.

Terry (N.) und Retschy (G.), die isomeren Abkömmlinge des Bromtoluols gehen durch Wärme nicht ineinander über **169**, 54.

Tollens (B.) und Philippi (O.) vgl. Philippi und Tollens.

Tollens (B.) und Wagner (R.) vgl. Wagner und Tollens.

Tommasi (D.) und David (H.) über eine Verbindung von Pikrinsäure mit Essigsäureanhydrid **169**, 167.

Tupoleff (A.), über eine isomere Pyropinsäure: „Aethylmalonsäure“ **171**, 243.

—, über den Aether der Monobrombuttersäure **171**, 248.

W.

Wagner (R.) und Tollens (B.), über die β -Monobromacrylsäure aus β -Bibrompropionsäure **171**, 340.

—, Nebenproducte der Darstellung von β -Monobromacrylsäure, Acrylcolloide **171**, 355.

Wartha (V., Prof. Dr.), über die Formulirung der Silicate **170**, 330.

Weckwarth (E.), über die Metabromorthosulfotoluolsäure **172**, 191.

Weiss (G.), über β -Parabromsulfibenzoessäure **169**, 26.

—, die Sulfigruppe tritt innerhalb weiter Wärmegrenzen an dieselbe Stelle in das krystallisirte Bromtoluol **169**, 52.

Werigo und Werner, über Dichlorpropionsäureäther aus Glycerinsäure **170**, 163.

Werner und Werigo vgl. Werigo und Werner.

Wurster (C.) und Meyer (V.) vgl. Meyer und Wurster.

Z.

Zincke (Th.) und Symons (R.) vgl. Symons und Zincke.

Berichtigungen:

Band Seite Zeile

170 143 8 v. unten statt 11,53 lies 10,53.

144 11 „ oben statt 187 bis 188^o lies 187 bis 188^o.

171 104 22 „ oben statt „habe ich die Gegenwart desselben
nachweisen können“ lies „habe ich die Gegenwart
desselben nicht nachweisen können.“

171 107 5 „ unten statt „Luftvolum“ lies „Luftmenge“.

172 150 11 „ unten statt $\text{C}_6\text{H}_5-\begin{array}{c} \diagup \text{O} \\ | \quad \diagdown \\ \text{CH(OH)}-\text{CH(OH)}-\text{CH}=\text{C} \\ | \qquad \qquad \qquad | \\ \text{CO} \end{array}$

lies $\text{C}_6\text{H}_5-\begin{array}{c} \diagup \text{O} \\ | \quad \diagdown \\ \text{CH(OH)}-\text{CH(OH)}-\text{CH}=\text{C} \\ | \qquad \qquad \qquad | \\ \text{CO} \end{array}$

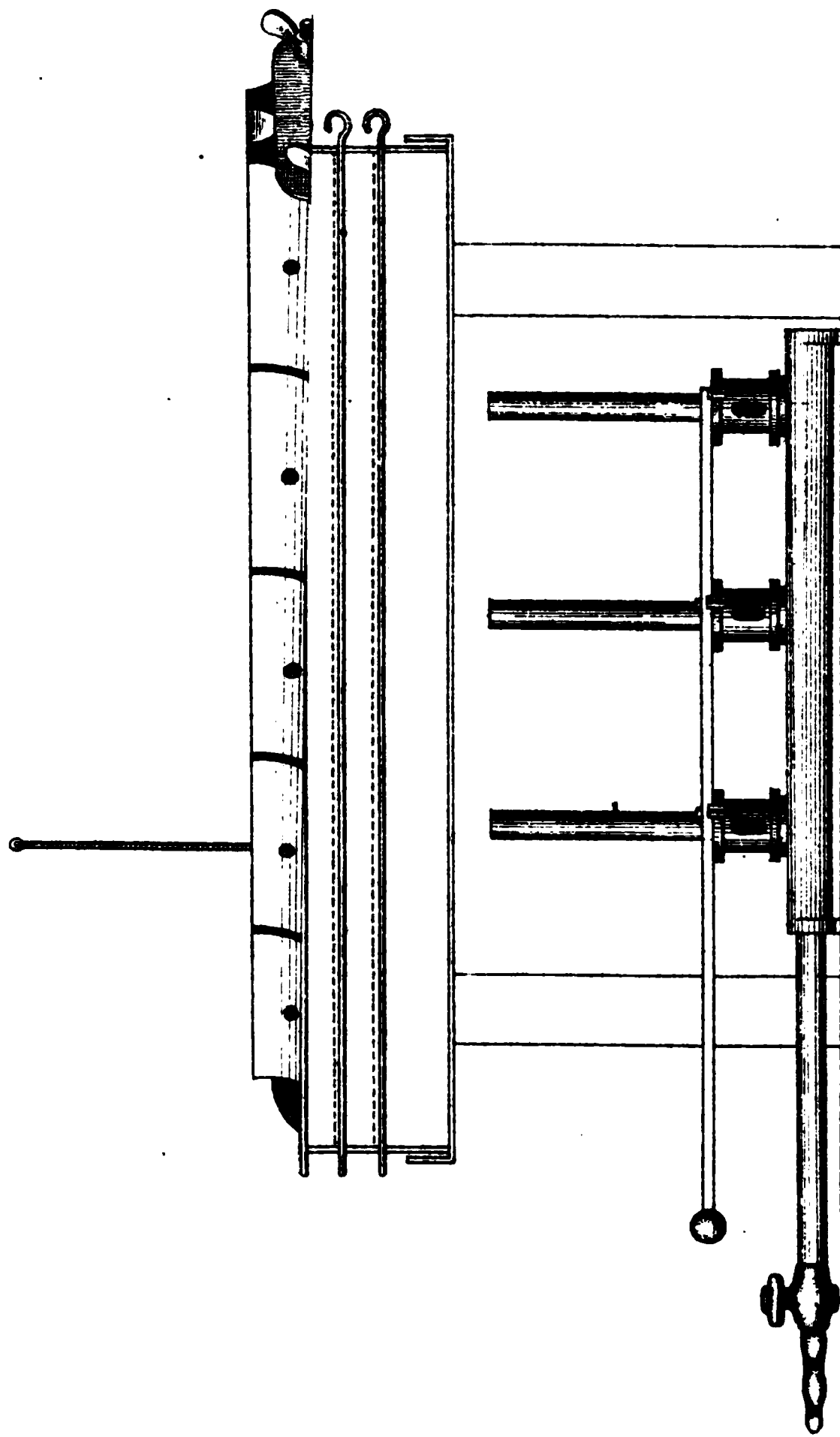
172 150 9 „ oben in der Formel
statt $=\text{C}-\begin{array}{c} \diagup \text{O} \\ | \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{array}$ lies $=\text{C}-\begin{array}{c} \diagup \text{O} \\ | \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{array}$

172 166 9 „ unten statt „stellen“ lies „stellten“.

.. Ausgegeben am 3. Juli 1874.

elben
wert
0
co

Annalen der Chemie u. Pharm. Bd. CLXXII Taf. I.



1

2

3

4

5

6

